

SÉRIE A, N° 1475

N° D'ORDRE :

2341

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Robert LANTZ

Licencié ès sciences physiques.

Ingénieur E. P. C. I.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE RÉACTIONS CONDUISANT A DES SYNTHÈSES NOUVELLES DE COLORANTS AZINIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

4 MAI 1934

Soutenues le Avril devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN..... *Président.*

E. BLAISE..... } *Examineurs.*

M^{me} P. RAMART-LUCAS. }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

SÉRIE A, N° 1475

N° D'ORDRE :

2341

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Robert LANTZ

Licencié ès sciences physiques.

Ingénieur E. P. C. I.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE RÉACTIONS CONDUISANT A DES SYNTHÈSES NOUVELLES DE COLORANTS AZINIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

4 MAI 1934

Soutenues le Avril devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN..... *Président.*

E. BLAISE..... } *Examineurs.*

M^{me} P. RAMART-LUCAS. }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe.

Professeurs honoraires	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET.....	T Électrotechnique générale.	G. BRUHAT.....	Physique.
G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	E. DARMOIS.....	Physique.
M ^{me} P. CURIE.....	T Physique générale.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. N.).
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. N.).
L. MARCHIS.....	T Aviation.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT.....	T Théorie des fonctions et théorie des transformations.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
A. COTTON.....	T Physique.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY.....	T Physique.	E. ESCLANGON.....	T Astronomie.
Charles PÉREZ.....	T Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
R. LESPIEAU.....	T Théories chimiques.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
É. BLAISE.....	T Chimie organique.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
P.-A. DANGEARD..	T Botanique.	P. JOB.....	Chimie générale.
V. AUGER.....	T Chimie appliquée.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	PRENANT.....	Zoologie.
Paul MONTEL.....	T Mécanique rationnelle.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	COMBES.....	Sciences natur. (P. C. N.).
O. DUBOSCQ.....	T Biologie maritime.	GARNIER.....	Mécanique rationnelle.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique.	PÉRÈS.....	Mécanique des fluides.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
A. MICHEL-LÉVY..	Pétrographie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	Mathématiques.
		GAULT.....	Chimie (P. C. N.).
		GROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	Chimie (P. C. N.).
		LANQUINE.....	Géologie (S. P. C. N.).

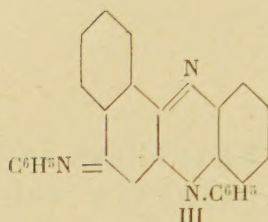
Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Je remercie M. Thesmar, Président du Conseil d'Administration et Directeur Général de la Société des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis, d'avoir bien voulu m'autoriser à publier ce travail effectué au laboratoire de recherches de cette Société. Je suis également très reconnaissant à M. le Professeur Wahl, directeur de ce laboratoire, des encouragements bienveillants qu'il m'a donnés.

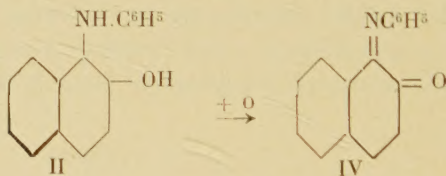


Digitized by the Internet Archive
in 2026

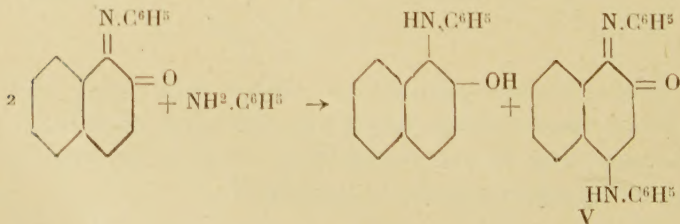


Il nous a paru vraisemblable que cette matière colorante devait avoir pris naissance au départ du produit principal de la réaction. Nous avons donc été amenés à rechercher s'il en est bien ainsi ; lorsque ce point fut établi, nous nous sommes efforcés de déterminer les conditions d'une suite de réactions régulières permettant d'aboutir à la phénylrosinduline avec de bons rendements. Il était, en effet, intéressant d'arriver à trouver, pour ce colorant, doué de propriétés tinctoriales précieuses, un procédé de fabrication plus rationnel et plus avantageux que les procédés assez empiriques utilisés jusque-là.

Nous avons tout d'abord préparé la phénylamino-1-naphtoquinone-1.2. (formule IV) par l'oxydation du produit primitif (2) :

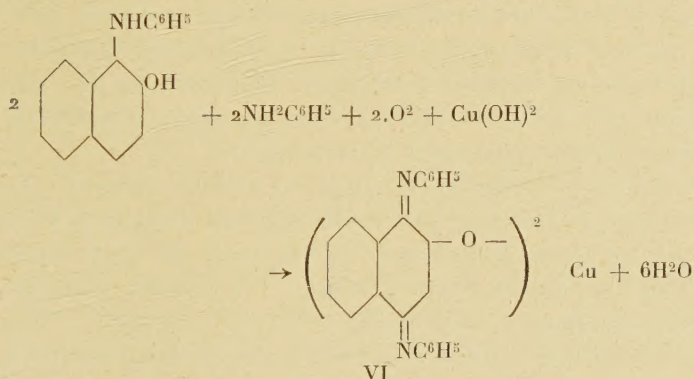


Ce produit réagit sur l'aniline de la même façon que la β -naphtoquinone (2) :



Sur deux molécules l'une est réduite à l'état de phényl-amino-1-hydroxy-2-naphtalène, tandis que l'autre se condense en donnant la phénylimino-1-phénylamino-4-naphtoquinone-1.2 (formule V). Le rendement en ce dernier produit ne peut donc pas dépasser 50 o/o de la théorie.

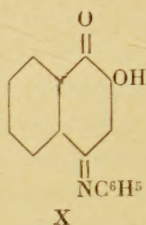
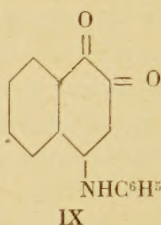
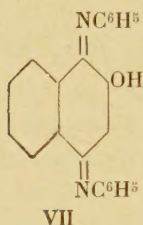
On peut éviter la formation intermédiaire de la phényl-iminonaphtoquinone et passer directement du phényl-amino-1-hydroxy-2-naphtalène au corps V ou plutôt à son dérivé métallique. Il suffit pour cela de l'oxyder par l'air en présence d'aniline et d'un hydrate d'oxyde métallique, par exemple l'hydroxyde de cuivre. Si l'opération est poursuivie assez longtemps on ne retrouve plus le corps primitif et le rendement peut théoriquement devenir quantitatif. La réaction s'écrit alors :



Le dérivé cuivrique VI que l'on obtient ainsi est extrêmement peu soluble dans les solvants organiques et en particulier dans le mélange de préparation duquel il précipite ; on peut ainsi l'isoler très facilement.

Le mode de préparation de la phénylimino-1-phénylamino-4-naphtoquinone-1.2 conduit à lui donner la formule V, son insolubilité dans les alcalis aqueux étendus confirme cette manière de voir. Mais d'autre part, sa propriété de donner des dérivés métalliques, sa solubilité dans

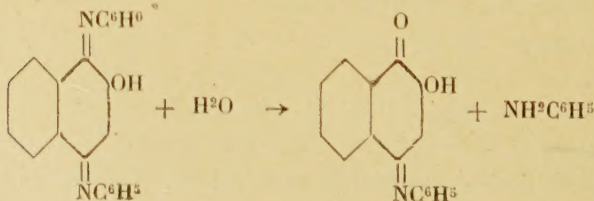
la soude alcoolique lui ferait attribuer la formule isomère VII, qui est celle de la di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone et dont la formule VI représente le sel de cuivre.

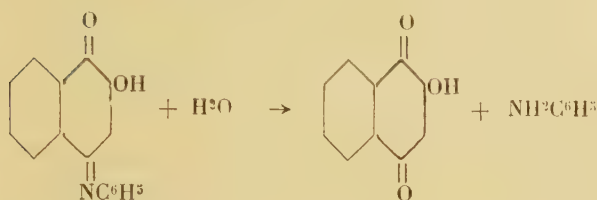


Nous admettons l'existence des deux formes tautomères qui dérivent l'une de la β -naphtoquinone et l'autre de l' α -naphtoquinone. On sait que les cas analogues de tautomérisation sont assez nombreux; un exemple proche de celui que nous étudions est celui de la phénylamino-4-naphtoquinone-1.2. (anilino β -naphtoquinone) (formule IX) qui peut être aussi considérée comme de l'hydroxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4. (formule X).

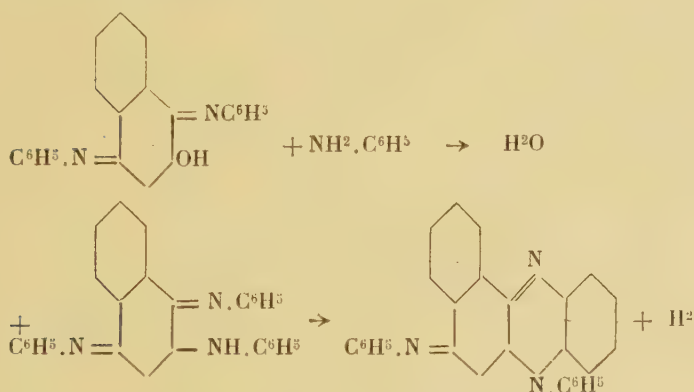
La di-(phénylimino)-1.4. hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. possède la propriété intéressante d'être hydrolysée à froid par les acides pour donner de l'aniline et de l'hydroxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4. précédente (anilino β -naphtoquinone) (formule X).

L'action des acides à chaud sur ce dernier corps conduit à une nouvelle hydrolyse, fournissant de l'aniline et de l'hydroxy-2-naphtoquinone-1.4 (3). On peut ainsi enlever successivement les deux molécules d'aniline fixées au noyau naphthalène du produit primitif. Les réactions sont les suivantes :





Il a été constaté en outre que la diphenylimino-1.4. hydroxy-2.naphtoquinone-1.4. réagit sur l'aniline en présence d'un catalyseur pour donner la phénylrosinduline (4), (5). La réaction doit vraisemblablement se produire en deux phases, conformément aux équations suivantes, en donnant d'abord la di-(phénylimino)-1.4.phénylamino-2.naphtoquinone(5) (6).

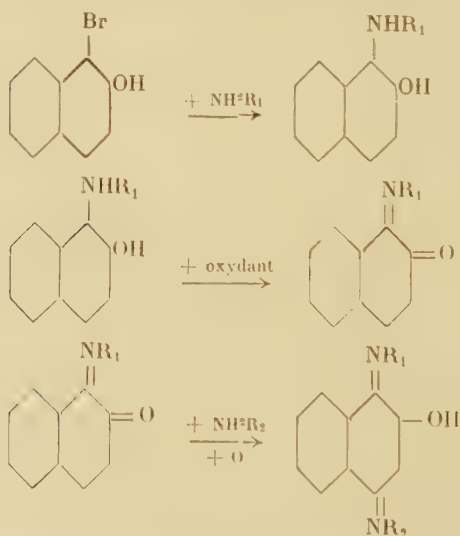


Le produit intermédiaire de cette réaction, la phénylamino-2-di-(phénylimino)-1.4.naphtoquinone-1.4., a été signalé par Fischer et Hepp (6), mais il ne peut être décelé dans la réaction précédente, probablement parce qu'il se cyclise beaucoup plus rapidement qu'il ne se forme. En effectuant la réaction précédente sans employer d'oxydant et à l'abri de l'air, nous avons constaté que l'hydrogène, produit par la réaction, se porte en partie sur ce produit intermédiaire pour le réduire à l'état de triphénylamino-1.2.

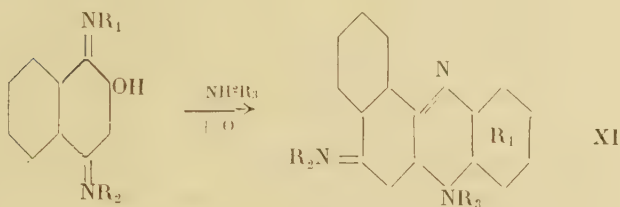
4.naphthalène qui dans cet état échappe à la cyclisation (*). Par réoxydation à basse température on reforme la phénylamino-2-diphénylimino-1.4.naphtoquinone-1.4 que l'on peut isoler.

La phénylamino-2 di-(phénylimino -1.4 naphtoquinone 1.4 possède les propriétés que l'on pouvait en attendre. Elle perd son groupe phénylamino-1 par hydrolyse au moyen des acides et se cyclise facilement en phénylrosinduline en particulier en milieu acétique (*).

Le mode d'obtention que nous venons de résumer permet d'introduire séparément les trois molécules d'aniline, contenues dans la molécule de phénylrosinduline. Nous avons pensé qu'il était susceptible d'être généralisé par l'utilisation de trois molécules d'amines différentes R_1NH^2 , R_2NH^2 , R_3NH^3 , afin de permettre la préparation des arylrosindulines de formule générale XI; les schémas suivants indiquent les différentes phases de la synthèse envisagée :



(*) R. LANTZ, Expériences inédites.



Nous constaterons dans l'étude bibliographique du chapitre premier que les procédés actuellement connus de préparation des arylrosindulines sont loin d'être aussi généraux. Nous avons donc pensé qu'il y aurait lieu d'étudier de près les réactions précédentes afin d'obtenir une méthode permettant la préparation simple et rationnelle d'un grand nombre de ces corps. Nous avons été encouragés à entreprendre cette recherche par la considération que les quelques colorants de cette série qui ont été fabriqués industriellement ont des propriétés tinctoriales particulièrement intéressantes.

Comme nous l'avons vu plus haut, les réactions de préparation des arylamino-1-oxy-2-naphtalène et des arylimino 1-naphtoquinones 1.2 qui sont schématisées par les deux premières lignes de formules précédentes ont déjà été étudiées dans des mémoires antérieurs (1) (2). Nous commencerons donc notre travail expérimental par l'étude de la réaction de la troisième ligne, c'est-à-dire par la préparation des di-(arylimino)-1.4 hydroxy-2-naphtoquinones-1.4. Nous verrons que cette étude nous a conduit à des résultats inattendus.

Avant d'exposer ces recherches nous donnerons dans un premier chapitre, quelques indications sur la nomenclature des oxazines et des azines que nous utiliserons dans la suite du travail. Nous exposerons ensuite dans le même chapitre les préparations connues de ces corps en essayant, autant que possible, de les réunir en catégories par leurs analogies chimiques.

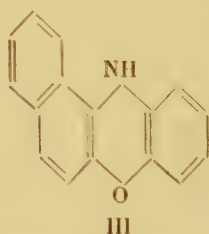
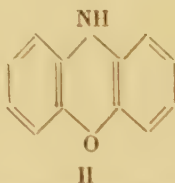
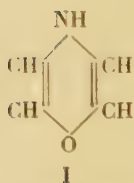
CHAPITRE PREMIER

NOMENCLATURE DES OXAZINES ET DES AZINES. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LEURS PRÉPARATIONS

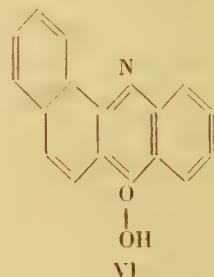
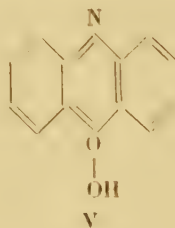
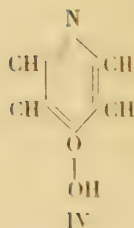
NOMENCLATURES

1^o Oxazines

En principe, une nomenclature cohérente des dérivés oxaziniques devrait prendre, comme point de départ, le produit I, qui est la paraoxazine (non isolée). Le corps II s'appellerait la dibenzoparaoxazine, le corps III la naphthalobenzo-para-oxazine.

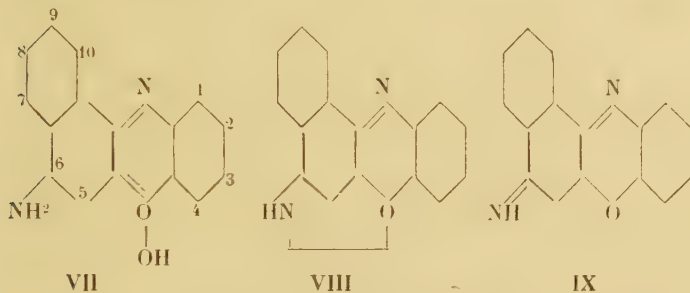


Les corps précédents peuvent être, en principe, oxydés en hydroxydes d'oxonium IV, V, VI, susceptibles de former des sels (7) :



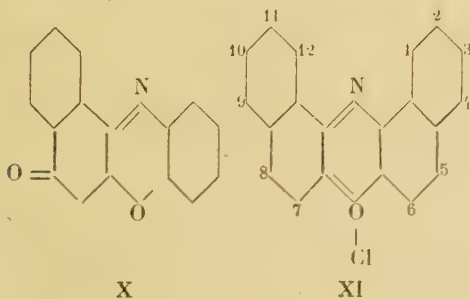
On appelle le corps IV (9) (10) (11) (12) (13) hydroxyde d'azoxonium, le corps V hydroxyde de dibenzoazoxonium, le corps VI hydroxyde de naphthalobenzoazoxonium.

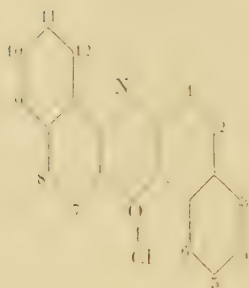
Ces dénominations ne sont pas employées dans les publications antérieures à la nôtre; on utilise généralement une nomenclature où le corps II est appelé phénoxazine, le corps III naphthophénoxazine, le corps V hydroxyde de phénazoxonium, le corps VI hydroxyde de naphthophénazoxonium.



Le corps VII est l'hydroxyde d'aminonaphthophénazoxonium, son produit de déshydratation VIII, qui est connu, comme nous le verrons, est l'anhydrohydroxyde d'aminophénazoxonium : il peut être écrit aussi sous la forme IX appelée naphthophénoxazine ou phénonaph tazoxime. Le corps X qui possède un O à la place du NH est la naphthophénazoxone (ou phénonaph tazoxone).

La numérotation adoptée est indiquée sur les formules VII, XI et XII.





XII

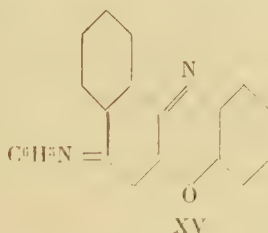
La nomenclature précédente est imparfaite, car elle ne cadre pas parfaitement avec les règles générales en usage dans d'autres parties de la chimie organique et elle est insuffisante pour la désignation d'un certain nombre de produits. Ainsi les corps XI et XII ne peuvent pas être distingués entre eux. Pour les désigner, il faudrait indiquer à quels atomes de carbone sont attachés l'azote et l'oxygène oxazinique ; il faudrait donc numérotter ces atomes.

Cette nomenclature, de plus, s'appuie en partie sur la conception que les corps examinés sont des dérivés d'oxonium : la plupart des désinences utilisées ont été créées en admettant cette hypothèse. Or, il résulte des travaux récents (7) (14) (15) que dans cette classe de produits, les sels d'oxonium se produisent difficilement. Lorsque l'on effectue la salification d'une oxazine par un acide fort de plus en plus concentré, sa fixation s'effectue d'abord sur les groupes aminés, puis sur l'azote oxazinique et enfin seulement sur l'oxygène oxazinique. La salification de celui-ci est donc exceptionnelle, mais elle peut être admise en théorie et servir ainsi de base à une nomenclature.

Pour éviter de modifier les habitudes et pour simplifier, nous adopterons cependant cette nomenclature en lui apportant seulement de petites modifications.

Les dérivés des produits précédents IV, V et VI étant beaucoup plus fréquents que ceux de leurs produits de

réduction I, II et III il y a intérêt à leur réserver le nom le plus courant d'oxazine. Nous donnerons donc ce nom aux corps possédant le cycle caractéristique XIII, qui est tout à fait analogue au cycle azinique XIV. Les noms de ces deux séries de corps pourront donc être établis d'une façon tout à fait parallèle.



Nous appellerons les corps IX, X et XV : imino-6-naphtophénoxazine, oxo 6-naphtophénoxazine et phénylimino-6-naphtoxazine. Ces corps ont été désignés par Kehrmann et ses élèves sous les noms de 6-naphtophénoxazime, 6-naphtophénoxazone et phényl-6-naphtophénoxazime. Nous n'adopterons pas les suffixes des désignations précédentes, car ils sont peu employés dans les nomenclatures des autres séries de corps. D'autre part ils ne permettent pas une désignation précise du substituant du groupe imino, par exemple, dans le dernier nom écrit ci-dessus, du phényle qui n'est pas placé en position 6, mais sur l'imino occupant cette position.

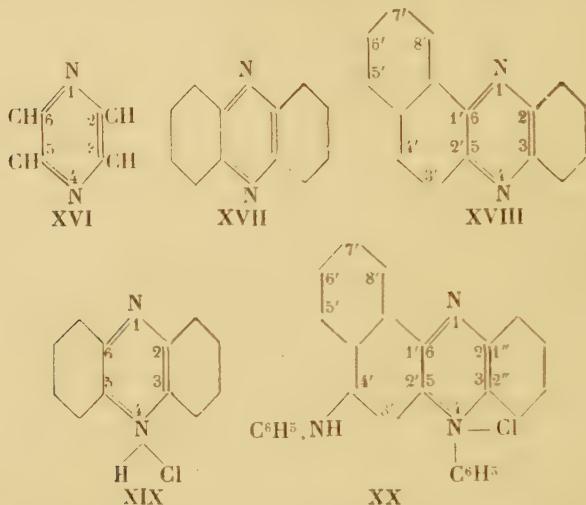
Dans ces conditions les corps I, II et III seront des dihydrooxazines; mais il semble qu'il n'y aura pas de confusion à les appeler également oxazines.

2^e Azines.

Les azines ont des constitutions analogues à celles des oxazines; nous aurons les mêmes remarques à faire sur leur nomenclature que pour ces derniers corps.

Les colorants aziniques dérivent du noyan pyrazine XVI. Le produit XVII devrait donc s'appeler dibenzopyrazine ou

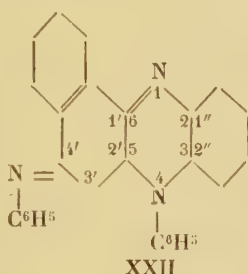
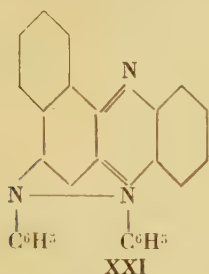
dibenzolopyrazine, le dérivé XVIII naphthalino-1'.2'.6.5.-benzo-2.3pyrazine et un sel tel que XIX chlorure de di(benzo-2.3.6.5) pyrazonium ou chlorhydrate de di(benzo-2.3.6.5) pyrazine :



Le chlorhydrate de phénylrosinduline que l'on peut supposer être le dérivé d'azonium (*) de formule XX, se nommerait ainsi chlorure de phénylamino-4' naphthaléno-1'.2'.6.5.-benzo-1".2".2.3.phényl-4-pyrazonium-4 ; l'hydrate de pyrazonium correspondant peut se déshydrater pour donner l'anhydro hydroxyde-4 de phénylamino-4'-naphthaléno-1'.2'.6.5.-benzo-1"2".2.3- phényl-4-pyrazonium. Dans ce cas, pour avoir une nomenclature absolument correcte, il faudrait

(*) La formation des monosels sur l'azote azinique a été admise pendant très longtemps par tous les spécialistes. Comme pour les oxazines, à la suite de recherches concernant les couleurs et les spectres d'absorption des différents sels des azines, Kehrman et son école ont été amenés à admettre qu'ils ne se forment pas sur cet azote, mais sur celui d'un amino substituant. La salification des azotes aziniques se produit avec des acides plus concentrés ou plus forts, lorsque tous les azotes des groupes amino ou imino ont été salifiés (7), (14) et 15).

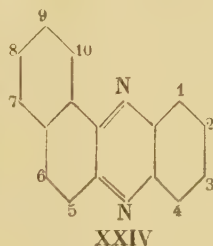
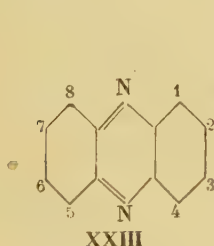
encore numéroté l'azote du phénylamino pour chiffrer la liaison produite par la déshydratation.

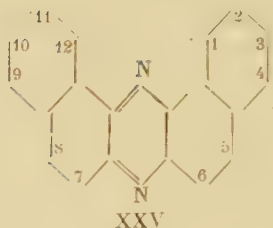


Le corps XXI précédent peut aussi être représenté par la formule XXII, qui désigne le phénylimino-4' dihydro-1'.4'. naphthaléno-1'.2'.6.5.-benzo-1"2"2.3-phényl-4- dihydro-4.5. pyrazine (16).

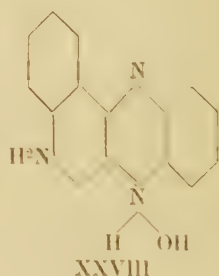
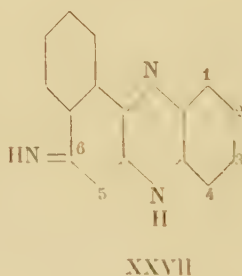
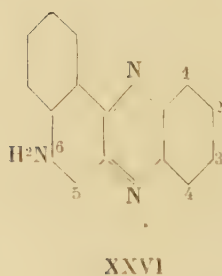
Cette nomenclature compliquée n'est pas utilisée dans les travaux antérieurs. On a généralement recours à des nomenclatures un peu plus simples mais moins correctes. Celles, employées par Kehrman (11) sont particulièrement importantes étant donné le grand nombre de travaux de cet auteur qui concernent les azines. Nous donnons ci-dessous un certain nombre de formules avec les noms qu'il a adoptés pour les désigner et qui sont analogues à ceux des oxazines correspondantes. Les dénominations des autres corps de la même famille peuvent en général s'en déduire.

Le corps XXIII est la phénazine, le corps XXIV la naphtho-phénazine et le corps XXV la dinaphthazine. Les numérotations sont indiquées ci-dessous :



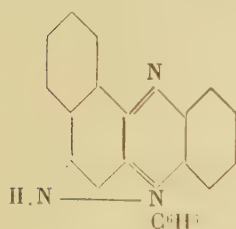


Si l'on substitue un NH^2 ou un OH à un hydrogène on obtient les amino ou les oxy-phénazines (ou-naphtophénazines ou-dinaphtazines); par exemple, le corps XXVI est l' amino-6 naphthophénazine; il est tautomère du corps XXVII que Kehlmann appelle naphthophénazime; comme il a été dit plus haut pour un cas analogue, on peut le considérer comme le produit XXIX de déshydratation du corps XXVIII (*): ce sera donc l'anhydro hydrate d' amino-6-naphtophénazonium :

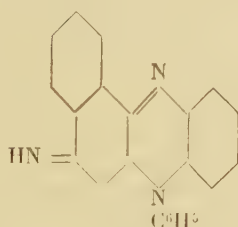


Si dans la formule XXVII on remplace par C^6H_5 l'hydrogène de l'azote azinique situé entre les carbones 4 et 5, on obtient la rosinduline XXX que l'on a appelé phénylnaphtophénazine ou anhydro-hydrate d' amino-6-phénylnaphtophénazonium.

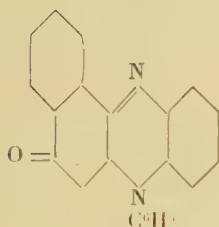
(*) Au sujet des sels et hydrates des azotes aziniques, voir la note page 12.



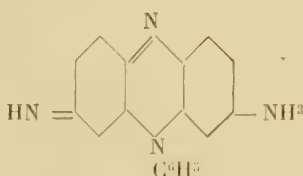
XXIX



XXX



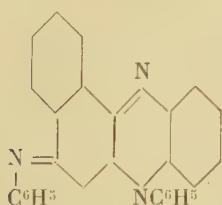
XXXI



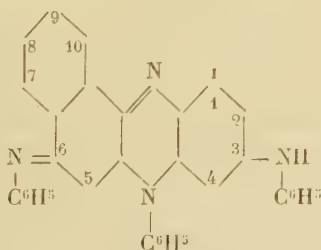
XXXII

Kerhmann donne au corps XXXI le nom de phénylnaphtophénazone ; on peut aussi l'appeler anhydrohydrate d'hydroxy-6-phénylnaphtophénazonium.

Pour simplifier les appellations assez compliquées de ces corps Kerhmann emploie aussi les dénominations anciennes de rosinduline pour les corps XXX et de safranine pour le corps XXXII. Ces noms servent de points de départ pour désigner les produits de substitution de ces produits : XXXIII est la phénylrosinduline et le corps XXXIV la phénylamino-3-phénylrosinduline ou diphénylnaphtophénosafranine.



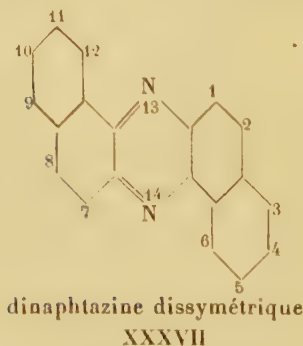
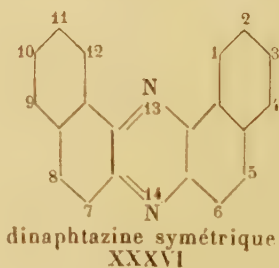
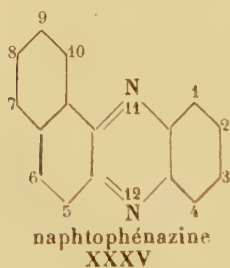
XXXIII



XXXIV

La nomenclature précédente est plus simple que celle qui a été indiquée au début ; elle présente cependant les mêmes inconvénients que la nomenclature analogue des oxazines. Nous l'emploierons en la modifiant légèrement comme nous avons fait pour cette dernière et pour les mêmes raisons. Nous adopterons donc la désignation de phénazine, naphthophénazine et de dinaphthophénazine, pour les corps XXIII, XXIV, XXV, et nous n'emploierons pas les suffixes ime ou one pour désigner les azines possédant un groupe imino ou oxo. Nous éviterons aussi d'utiliser les noms de rosinduline et de safranine.

D'une façon générale nous avons employé la numérotation utilisée par Kehrmann et reproduite dans la plupart des ouvrages (17) et (9) en ajoutant simplement le chiffre des atomes d'azote aziniques. Elle est indiquée dans les formules ci-dessous :



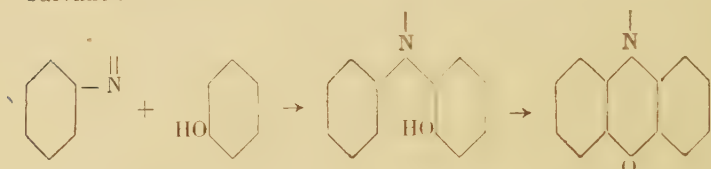
D'autre part, pour différencier le corps XXXVI du corps XXXVII nous appellerons comme certains de nos devanciers, le premier symétrique et le second dissymétrique. Il est évident que ces noms manquent de correction et ne permettent pas de distinguer ces produits de certaines autres dinaphtazines possibles, que d'ailleurs nous ne rencontrons pas. Cet inconvénient est donc peu important pour nous. Pour l'éviter on pourrait numérotter les atomes des cycles auxquels sont attachés les azotes aziniques. Comme cela n'a pas été fait dans les travaux antérieurs, il faudrait changer complètement la numérotation ou donner à ces atomes des indices spéciaux, par exemple des lettres grecques comme l'ont fait quelquefois Fischer et Hepp. Nous n'avons pas adopté ce procédé car la numérotation serait ainsi rendue peu homogène et plus compliquée.

Malgré les petits perfectionnements apportés les nomenclatures que nous avons adoptées pour les oxazines et pour les azines, ne sont pas parfaites. Nous avons particulièrement cherché à modifier le moins possible les désignations utilisées dans les travaux antérieurs afin de ne pas rendre plus difficile la tâche du lecteur. D'ailleurs les seules désignations logiques pour des corps compliqués, tels que ceux que nous étudions sont leurs formules, qu'il n'y a que peu d'intérêt à transcrire en langage courant. Il est cependant commode de donner un nom simple aux corps importants.

RÉSUMÉ DES PRÉPARATIONS CONNUES DES DÉRIVÉS OXAZINIQUES

On peut réunir les principaux modes connus de préparation de ces dérivés en une même réaction générale qui est la condensation d'une amine ou d'un dérivé nitrosé ou d'une N chlorimine aromatique sur un phénol. Les deux molécu-

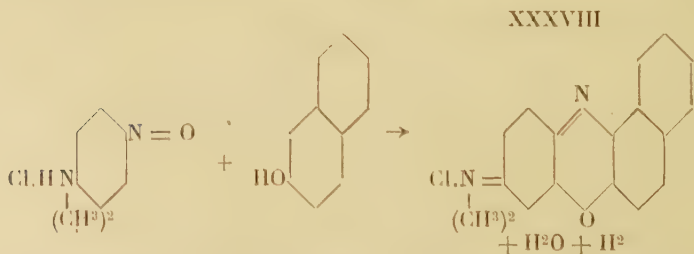
les se lient 1^o par l'intermédiaire de l'azote du groupe fonctionnel de la première molécule et du carbone en ortho de l'OH de la seconde et 2^o par l'intermédiaire de l'oxygène phénolique, de la 2^e molécule et d'un atome de carbone en ortho de l'azote de la première. On peut en théorie admettre que la réaction se produit en deux phases d'après le schéma suivant :



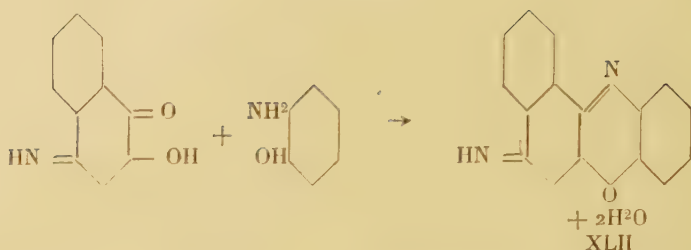
Dans le cas où la première molécule est une amine, la première phase de condensation ne peut se faire que s'il y a oxydation simultanée.

L'amine ou le dérivé nitrosé employé possède généralement en position para un groupe hydroxyl ou amino-substitué ou non. Le phénol doit être de préférence substitué en para, car autrement la condensation, qui se ferait au moins en partie sur cette position, ne pourrait donner lieu à la formation d'oxazine.

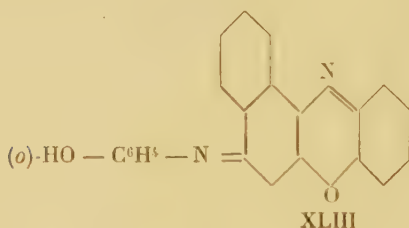
Un exemple de cette réaction générale est celle de la paranitrosodiméthylaniline sur le β -naphthol, qui fournit le produit XXXVIII connu sous le nom de Bleu de Meldola.



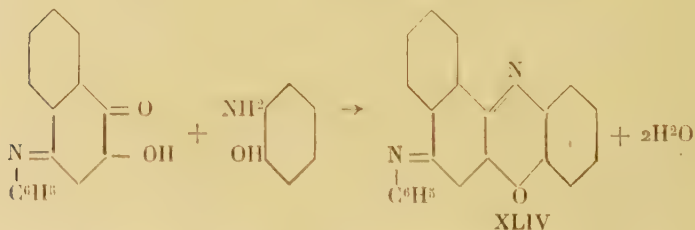
Dans l'étude qui suit, nous ne nous occuperons que des dérivés oxaziniques possédant au moins un noyau naphta-



En opérant en présence d'acide acétique à 80 0, 0 on obtient l'(hydroxy-2'-phényl)-imino-6-naphthophénoxazine XLIII (22), (23), qui résulte de la condensation du corps XLII avec un excès d'orthoamidophénol. Ces deux corps XLII et XLIII avaient été tout d'abord confondus.

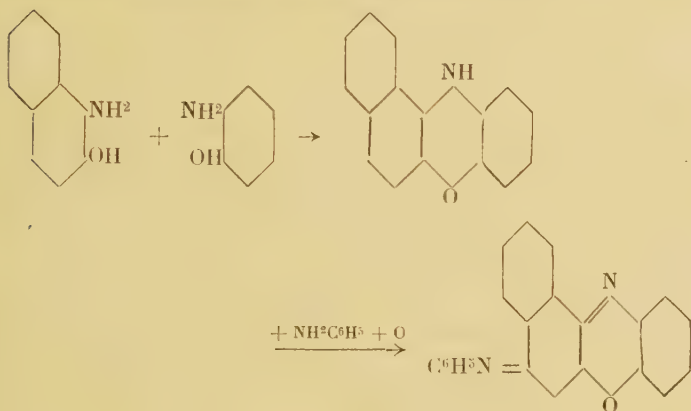


Goldstein et Semelitch (24) ont utilisé une méthode très analogue pour obtenir la phényl-imino-naphthophénoxazine XIX en condensant de l'hydroxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4 avec l'ortho-amino-phénol :



Ces auteurs ont aussi préparé le même produit par la réaction du chlorhydrate d'amino-1-naphtol-2 sur l'ortho-

aminophénol, suivie d'une oxydation par le perchlorure de fer, en présence d'aniline, du produit obtenu qu'ils appellent la naphthophénoxazine. Les réactions peuvent être formulées :

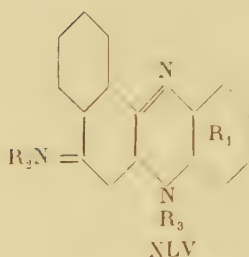


Les rendements indiqués par les auteurs sont faibles.

RÉSUMÉ DES PRÉPARATIONS CONNUES DES ARYLOSINDULINES

Nous avons déjà donné à la 7^e page de ce travail la formule générale des arylrosindulines.

Nous définissons ces corps comme des azines dont au moins un des deux noyaux liés au cycle azinique est un noyau naphthalène substitué en para d'un des azotes aziniques par un groupe imino substitué ou non ; l'autre azote azinique, en plus de ses liaisons avec les deux noyaux précédents, est substitué par un aryle. Elles répondent à la formule générale XLV dans laquelle le reste R_1 est un arylène, le reste R_2 de l'hydrogène, un alcoyle ou un aryle et le reste R_3 un aryle. Naturellement le reste R_1 peut être un reste de carbure aromatique polynucléaire comme le naphthalène.



La synthèse des rosindulines a donné lieu à un grand nombre de travaux. Nous allons en donner un aperçu divisé en deux parties. La première concerne la synthèse du noyau azinique des rosindulines et des azines susceptibles de se transformer en rosindulines ; la deuxième a trait aux modifications que l'on peut apporter aux rosindulines sans altérer leur constitution caractéristique et à la transformation en rosindulines de certaines azines.

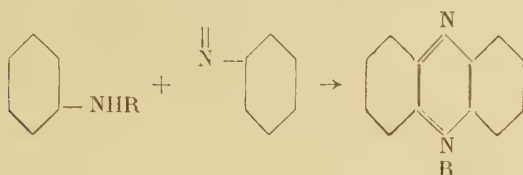
Les renseignements concernant ces questions se trouvent surtout dans les mémoires de Fischer et Hepp, de Kehrman et dans un grand nombre de brevets. Dans ceux-ci les formules des corps et des réactions ne sont généralement pas indiquées. Nous avons souvent complété ces renseignements en inscrivant les formules manquantes, quand cela nous était possible.

1^o Synthèse du noyau azinique.

Nous avons groupé les différentes synthèses en catégories qui nous semblent correspondre chacune à un schéma général. Nous donnerons aussi les interprétations les plus probables du mécanisme de ces synthèses, qui sont souvent complexes.

A) On peut réunir dans un même schéma général la réaction des diarylaminés ayant un hydrogène labile en ortho du NH dans un des noyaux aryls sur les amines ou imines ou chloramines ou dérivés azoïques ou nitrosés aromatiques.

Cette réaction, tout à fait analogue à celle indiquée page 18 pour la synthèse des oxazines, peut, en principe, s'écrire :

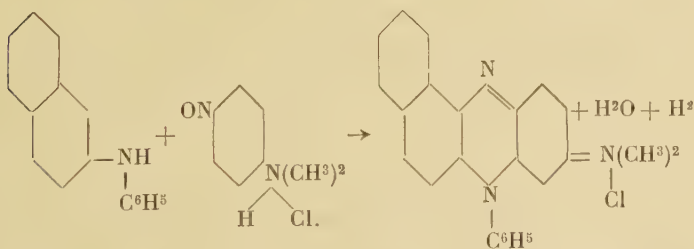


Les corps réagissants sont plus compliqués qu'il n'est indiqué dans le schéma précédent ; le second de ces corps est généralement substitué en para de l'atome d'azote par un groupe amino, imino-, chlorimino-, hydroxy- ou oxo- et le premier est toujours substitué en position para-, car autrement la condensation se produirait au moins en partie sur cette position.

Nous donnons ci-dessous les exemples de cette réaction qui nous semblent les plus caractéristiques :

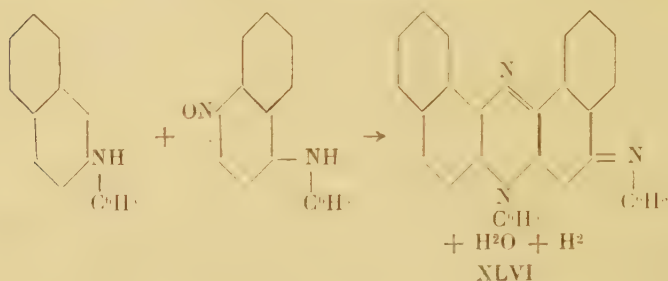
a) Nous examinerons d'abord l'action des dérivés nitrosés sur les diarylamines en commençant par les aryl- β -naphtylamines.

La nitroso-diméthylaniline réagit sur la phényl- β -naphtylamine pour donner la diméthylamino-3-phényl-12-naphtophénazine ou diméthylisorosinduline (25). La condensation se fait par l'intermédiaire de l'hydrogène en position 1 dans la phénylnaphtylamine :

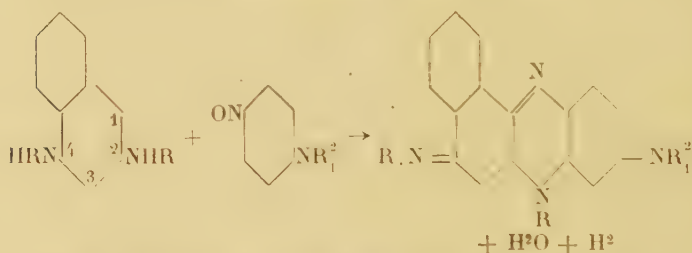


En remplaçant le nitroso précédant par la nitroso-diphénylamine on obtient une réaction analogue (26). De même

avec la nitroso-4-phénylnaphtylamine-1 on obtient la phényl-imino-5-phényl-14-dinaphthazine symétrique ou phénylnapht-induline XLVI (27) d'après la réaction suivante :

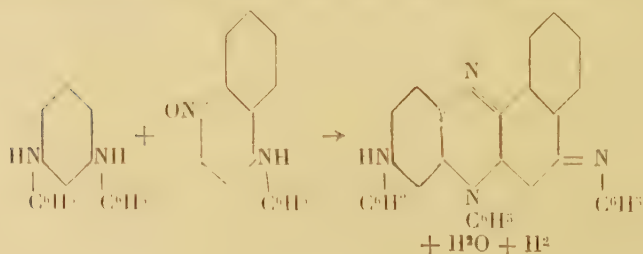


La réaction se fait aussi très bien lorsque la position 4 de l'arylamino-2-naphtalène (aryl-2-naphtylamine) est substituée par un reste arylamino (28). On peut l'écrire :

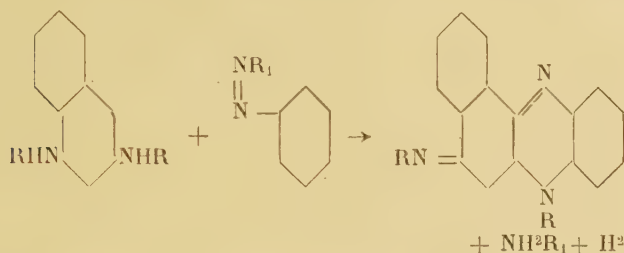


Ces condensations peuvent s'effectuer sur des dérivés sulfonés et elles donnent alors directement des colorants acides (29).

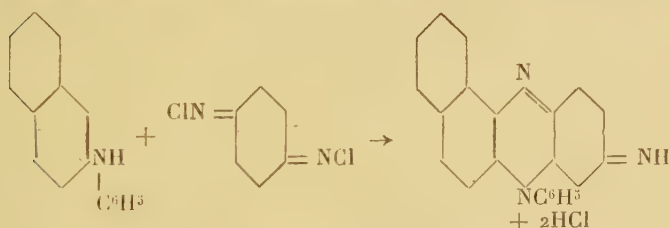
Une réaction analogue est celle de la nitroso-4-naphtylamine-1 sur la diphenyl-métaphénylène diamine (30) :



b) Lorsque le deuxième produit du schéma de la page 19 est un dérivé azoïque au lieu d'être un dérivé nitrosé comme dans les cas précédents, on obtient une réaction analogue. Le schéma suivant qui correspond à une réaction générale brevetée (31) fait comprendre la réaction :

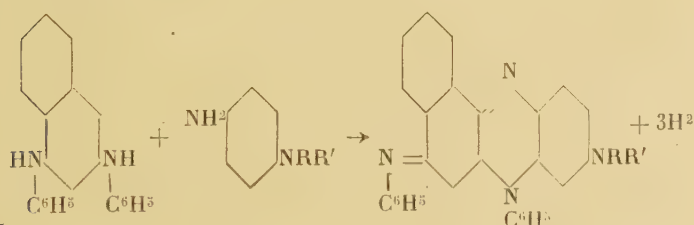


c) De façon tout à fait semblable la quinone-chlorimide réagit sur le phényl-β-naphtylamine (32) selon l'équation :



Elle réagit également sur les naphtylènes diamines-1.3. substituées pour donner des rosindulines (33).

d) de même en faisant réagir en présence d'un oxydant une para-amino-dialcoyl-aniline sur la diphenyl-naphtylène-diamine on obtient une azine par un schéma comparable aux précédents.



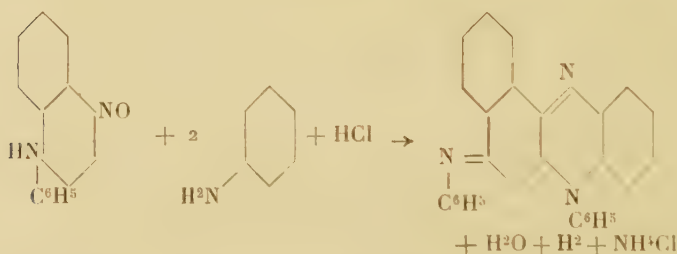
L'oxydation nécessaire à cette réaction peut être effectuée par l'air, en présence d'un catalyseur comme l'oxyde de cuivre ammoniacal.

Dans l'industrie on utilise cette réaction en opérant sur des dérivés sulfonés : on obtient ainsi directement des colorants acides pour laine : bleu solide pour laine BL : GL (34).

Le mécanisme de ces diverses réactions n'a pas été étudié. Il est possible que les condensations se produisent par l'intermédiaire des formes quinoniques des dérivés nitrosés ou azoïques.

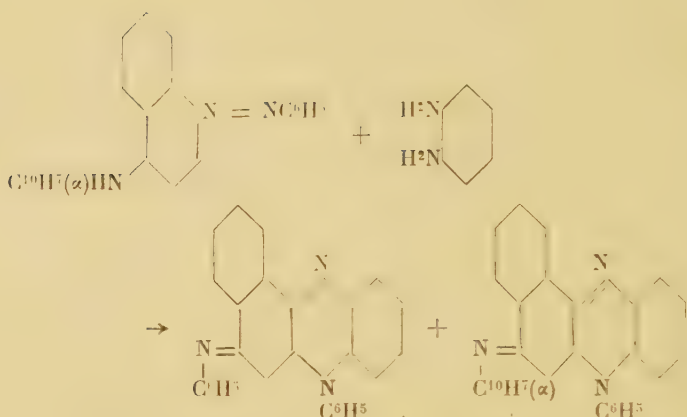
B) Une deuxième série de synthèse comprend la condensation *a)* des nitroso- α -naphthylamines ou *b)* des arylazo- α -naphthylamines sur les amines primaires ou les mélanges d'amines primaires.

a) le nitroso-4-phénylamino-1-naphtalène se condense avec l'aniline et son chlorhydrate pour donner de la phénylrosinduline (*) :



De même la nitroso-4-dinaphtylamine-1.1' réagit sur l'aniline et son chlorhydrate (5), (6) pour donner la phénylrosinduline ou phénylimino-6-phényl-12-naphtophénazine et la naphthinduline ou (naphtyl-1'-imino)-6-phényl-12-naphtophénazine :

(*) FISCHER et HEPP, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **21**, 2622 (1888). Les auteurs admettent la formation intermédiaire d'anilino naphto-quinone-anil, dont ils ne connaissaient pas à ce moment la constitution exacte et qui est celle d'une phénylamino-2-phénylimino-4-naphtoquinone 1.4.

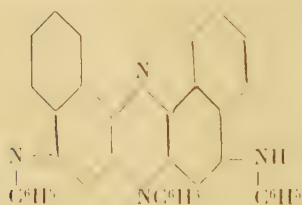


Nous voyons que dans ces réactions il se forme souvent des mélanges de rosindulines.

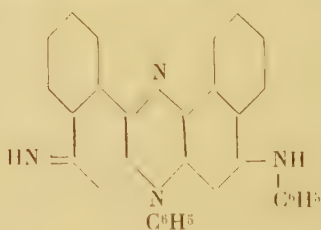
Un autre exemple est la réaction de l'aniline sur l'amino-4' naphthalène-1'-azo-naphthalène-1, qui donne de la phénylrosinduline et de l'isonaphtylrosinduline XLVI ou phénylimino-8-phényl-14-dinaphthazine symétrique (35), (6).

En faisant réagir un mélange d'aniline et de naphtylamine sur l'amino-4-naphthalène-azobenzène, Fischer et Hepp (6) ont obtenu une mélange d'azines qu'ils ont appelé la phénylnaphtinduline (XLVI) identique à l'isonaphtylrosinduline précédente, l'auilinophénylnaphtinduline ou bleu naphtyl (XLVII) et violet naphtyl (XLVIII).

La même réaction faite dans des conditions légèrement différentes peut donner la naphtinduline (imino-8 phényl-14-dinaphthazine symétrique) et la phénylrosinduline (6).

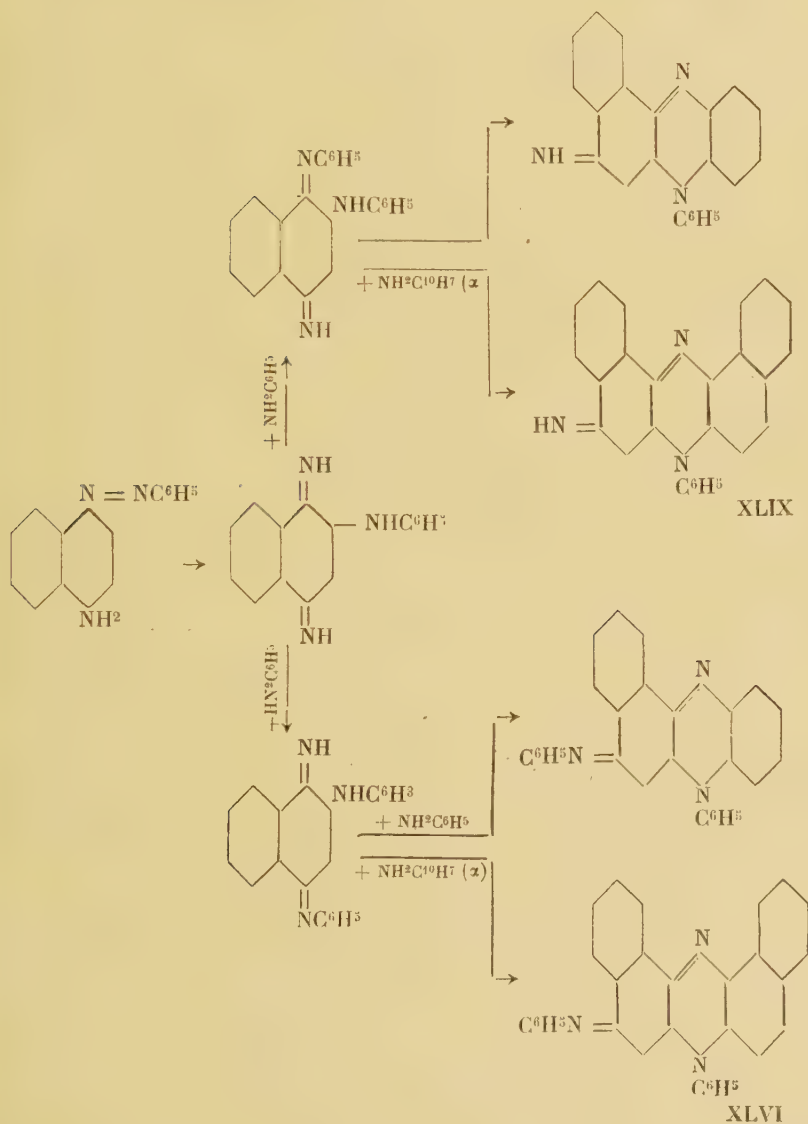


XLVII



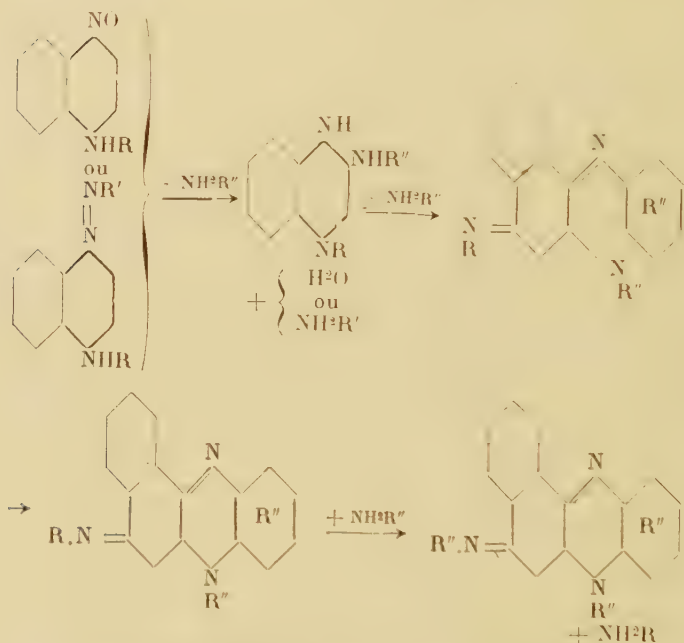
XLVIII

La complexité des réactions saute immédiatement aux yeux. Fischer et Hepp (6) ont donné une interprétation du mécanisme de la précédente réaction que l'on peut résumer par le schéma suivant :

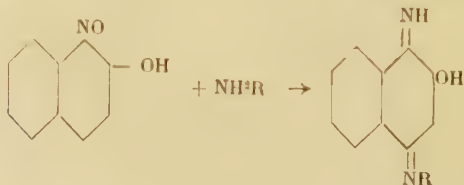


Les corps XLVII et XLVIII se formeraient par phénylation en position 5 des corps XLVI et XLIX.

Ce schéma peut être généralisé et simplifié en lui donnant la forme suivante qui comprend également la réaction des amines sur la nitroso- α naphtylamine (*).



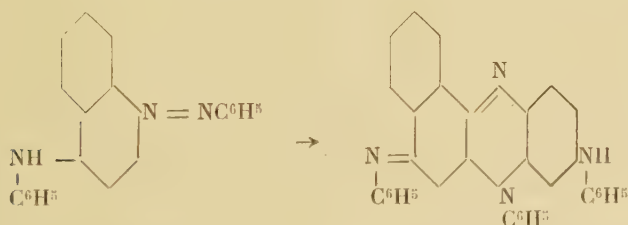
(*) La première réaction, indiquée ci-dessus, des amines sur les nitroso- α naphtylamines est assez vraisemblable ; elle est très analogue à celle des amines aromatiques sur le nitroso- β naphtol (R. LANTZ et A. WAHL, *Bull.*, 4^e s., t. XLV, pp. 746 et 752) qui se fait selon l'équation :



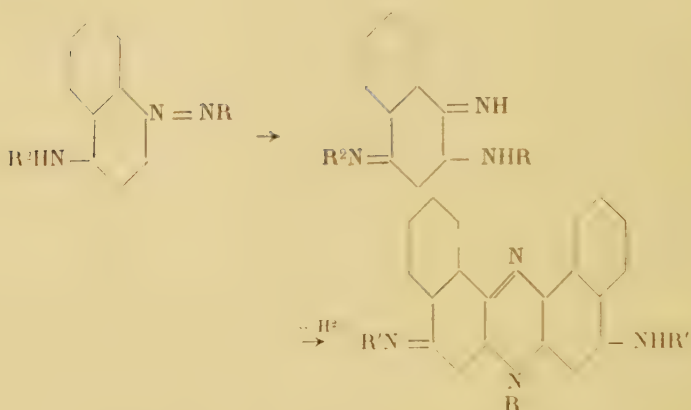
On constate qu'il y a élimination des amines $\text{NH}^2\text{R}'$ et NH^2R . Si ces amines sont différentes de l'amine mise en jeu $\text{NH}^2\text{R}''$ elle peuvent réagir à la place de celle-ci dans les différentes phases de la réaction pour donner d'autres produits que le produit final indiqué. Il se produirait un phénomène analogue si l'on faisait réagir plusieurs amines sur le dérivé nitrosé ou azoïque, comme dans certaines expériences de Fischer et Hepp (voir page 29).

La synthèse précédente doit donc donner en général, soit une azine unique, possédant, en dehors du noyau naphthalène, 3 noyaux aromatiques identiques, soit un mélange dont la composition est difficile à prévoir. Si l'on pouvait séparer les phases de cette réaction on posséderait peut-être un procédé de synthèse plus général.

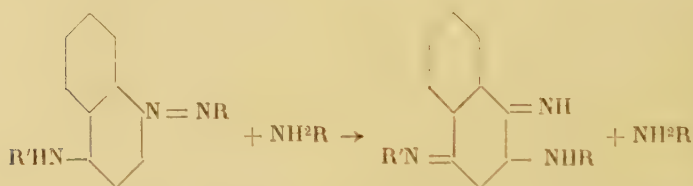
C) Un procédé de préparation des naphthindulines symétriques ou rosindulines dinaphtaléniques symétriques est à rapprocher du précédent (6) (36) : Fischer et Hepp ont signalé que si l'on chauffe dans un solvant certaines arylazo- α -naphtylaminés, on obtient des naphthindulines symétriques. Nous donnons ci-dessous le schéma d'un exemple de cette réaction :



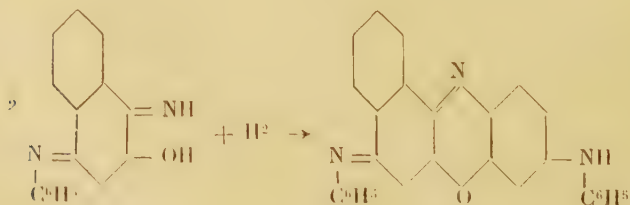
Il est probable que son mécanisme doit se rapprocher de celui qu'exprime la formule suivante :



La première phase peut résulter non pas d'une transposition mais de l'action catalytique d'une trace de l'amine NH²R selon une réaction déjà examinée (première phase de la page 30),

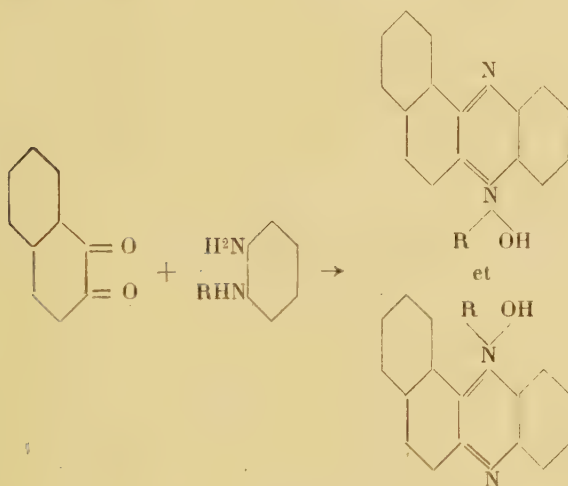


La deuxième phase est tout à fait analogue à la formation de la phénylamino-5-phénylimino-8-dinaphtoxazine que nous décrirons au chapitre III, page 94 et qui se produit suivant l'équation globale :

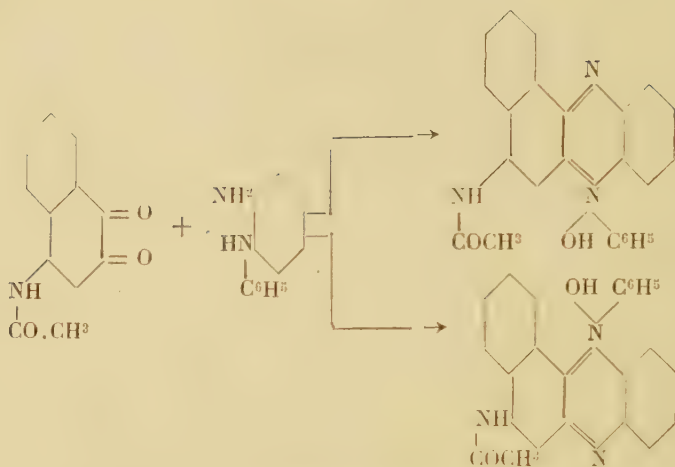


Dans ce cas nous montrerons qu'il y a en réalité condensation de la quinone sur son produit de réduction ; il est probable que ce mécanisme est le même dans le cas présent.

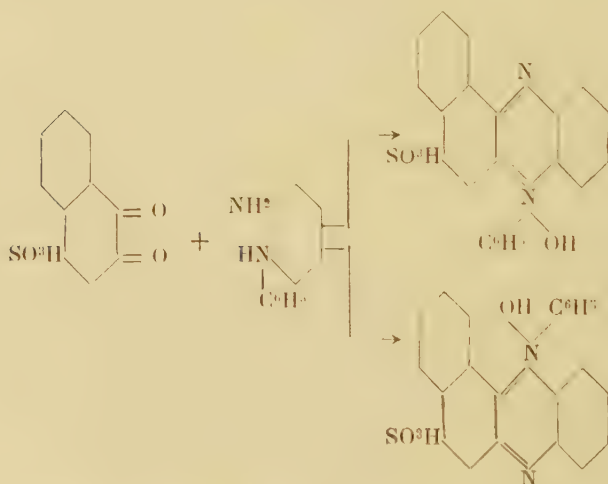
D) Un autre procédé de synthèse plus rationnelle a été particulièrement étudié par Kehrmann ; c'est l'action d'une aryl-ortho-arylène-diamine sur une orthoquinone. Le procédé appliqué aux dérivés de la β -naphtoquinone peut donner deux isomères selon le schéma suivant :



Lorsqu'on emploie la β -naphtoquinone elle-même il se forme presque exclusivement, le deuxième produit résultant de la condensation du NH^2 non substitué de la diamine sur le carbone 2 de cette quinone (37) (38). Il n'en est pas de même lorsque l'on utilise une β -naphtoquinone substituée. Ainsi l'acétylamino-4-naphtoquinone-1.2, condensée avec la phényl-orthophénylène-diamine donne 1/3 du premier produit et 2/3 du second (39).

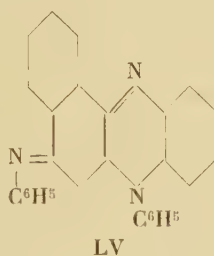
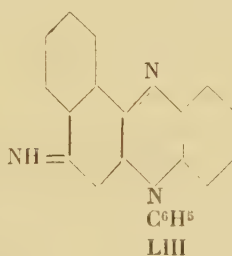
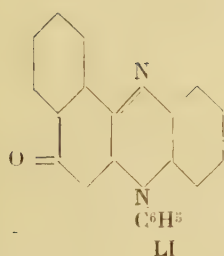
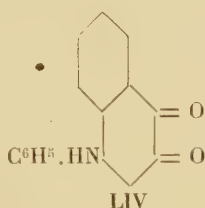
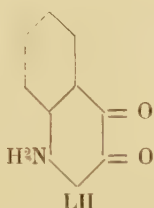
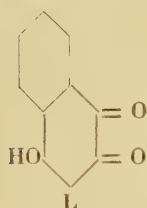


Avec l'acide naphtoquinone-1.2. sulfonique-4 on obtient aussi deux produits selon l'équation (40).

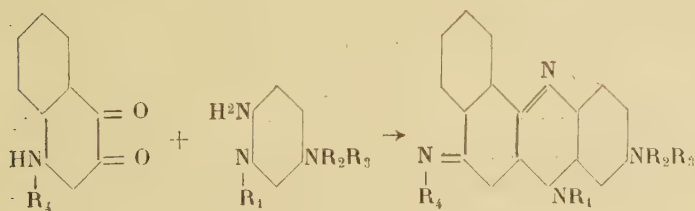


Lorsqu'on utilise une β naphtoquinone dont la position 4 est occupée soit par un hydroxyl, soit par un amino non substitué ou substitué par un aryl ou un alcoyl, on obtient

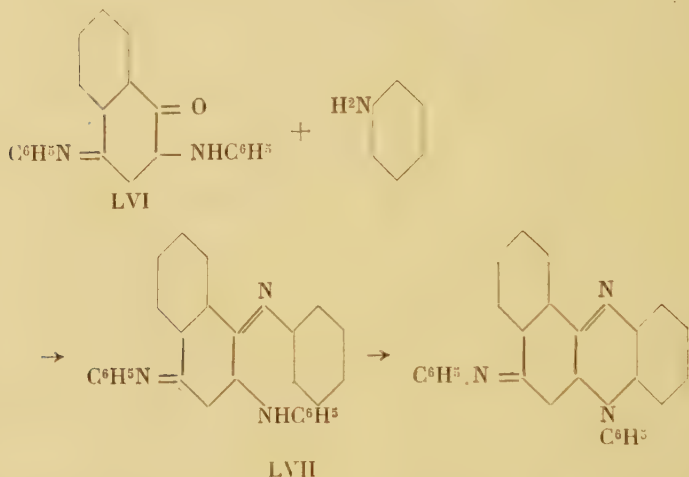
uniquement une condensation du NH^2 sur le carbone situé en position 1, de la quinone; le produit isomère n'a pas été signalé. Avec l'hydroxy-4-naphtoquinone-1.2. (L) on obtient la rosindone (LI) ou oxo-6-phényl-12-naphtophénazine (41). avec l'amino-4-naphtoquinone-1.4. (LII) la rosinduline ou imino-6-phényl-12-naphtophénazine (LIII) (41) et avec la phénylimino-4-naphtoquinone-1.2. (LIV) la phénylrosinduline ou phénylimino-6-phényl-12-naphtophénazine (LV) (42).



Un autre exemple de cette réaction est donné par le brevet allemand 205358 (43); il est schématisé par l'équation suivante dans laquelle le produit final est écrit sous sa forme déshydratée :



E) Un ancien procédé de fabrication de la phénylrosinduline résulte de la réaction de la phénylamino-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4. (LVI) sur l'aniline (44); il peut s'expliquer par les formules :

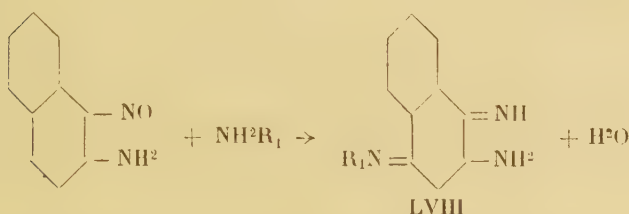


Fischer et Hepp ont supposé que le corps LVI se formait d'une façon constante comme produit intermédiaire dans les différentes synthèses de la phényl-rosinduline (5) et un brevet de la Badische (44) revendiquait comme matière première pour la fabrication de ce colorant, les nombreux produits qui peuvent donner le corps LVI par l'action de l'aniline. La présente étude bibliographique montre au contraire que très probablement ce corps ne se forme pas dans la plupart des synthèses de la phénylrosinduline.

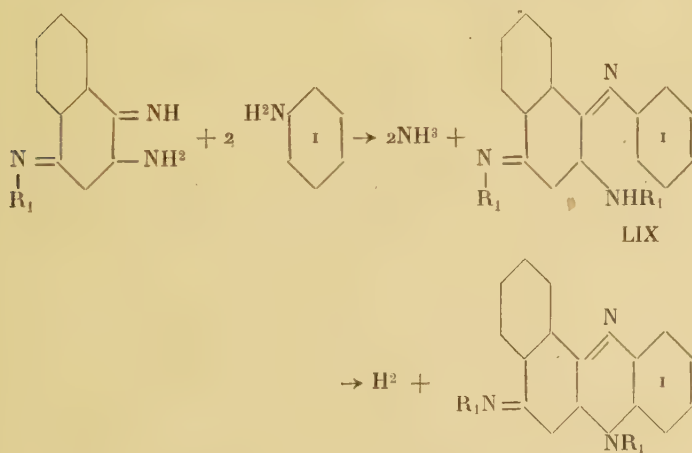
La formation du produit intermédiaire LVIa dans la réaction précédente a été vérifiée par Fischer et Hepp qui l'ont isolé de certaines masses réactionnelles (5), (35), (6).

F) Nous signalerons la réaction de la nitroso-β-naphtylamine (6) sur les amines aromatiques, qui donne aussi des rosindulines. Il est probable que son mécanisme est le sui-

vant : Le dérivé nitrosé, probablement sous sa forme quino-
nique, se condense d'abord avec l'amine aromatique, pour
donner le corps LVIII, conformément à la réaction suivante
analogue à la réaction, déjà décrite, du nitroso-1-naph-
tol-2 (*) sur les amines :



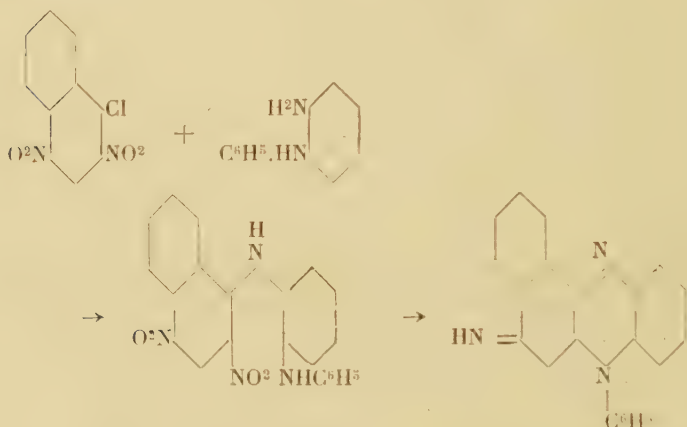
Les corps LVIII se condensent vraisemblablement facile-
ment avec les amines aromatiques, comme nous le montrerons
au chapitre II, pour leurs analogues hydroxyles en position 2
pour donner les corps LIX, qui se cyclisent très facilement :



G) Par analogie avec une synthèse d'oxazine, faite par
Turpin, Kehrman (45) a réalisé une nouvelle synthèse de

(*) Nous avons signalé cette réaction dans la note de la page 30.

la rosinduline. Il a fait réagir le chloro-1-dinitro-2,4-naphtalène sur la phényl-ortho-phénylène-diamine. Il se forme ainsi du (dinitro-2',4'.-naphtyl-1'-amino)-1-phénylamino-2-benzène, qui par réduction donne la rosinduline selon le schéma :



Par emploi d'une phényl-ortho-phénylène-diamine substituée on obtient une rosinduline substituée.

II) Nous signalerons pour finir un procédé de préparation de la phénylrosinduline par fusion de l' α -nitronaphtaline avec l'aniline et son chlorhydrate (46). Cette réaction complexe n'a pas été étudiée scientifiquement.

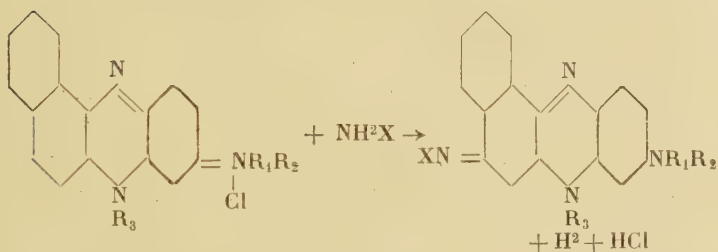
2^e Modifications des azines produites par les procédés précédents.

A) INTRODUCTION D'UN GROUPE ARYLAMINO EN POSITION 6

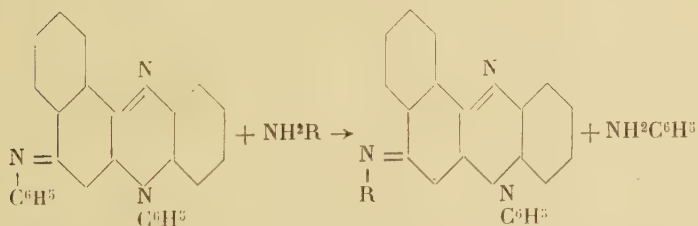
Dans une naphthophénazine ou une dinaphtazine substituée sur un des azotes aziniques, l'atome ou le radical situé sur le noyau naphthalène en para de l'azote azinique non substitué, est particulièrement labile. Il peut être facilement rem-

placé par un autre groupe tel qu'un imino ou un oxygène. Si l'azine ne possède pas de groupe imino en cette position on peut donc facilement en introduire un et la transformer ainsi en rosinduline. Nous donnons ci-dessous quelques exemples de cette réaction générale :

a) *Substitution de l'H occupant la position 6 d'une naphthophénazine.* — Un assez grand nombre de travaux et de brevets traitent de cette question. Celle-ci a surtout de l'importance dans le cas de l'amination des « isorosindulines », nom donné anciennement aux amino-3 aryl-12. naphthophénazines. L'amination s'effectue suivant le schéma : (26), (47), (48).



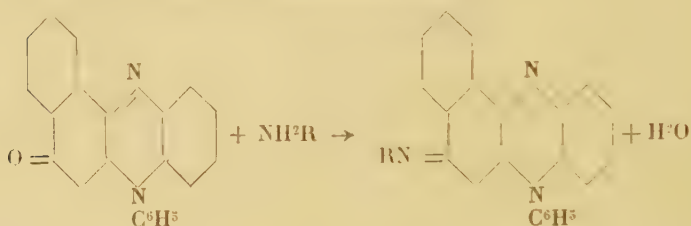
b) *Substitution d'un groupe imino (ou imino-substitué) placé en position 6 d'une naphthophénazine.* — Ce procédé a été employé pour transformer la phénylrosinduline en arylrosinduline suivant le schéma :



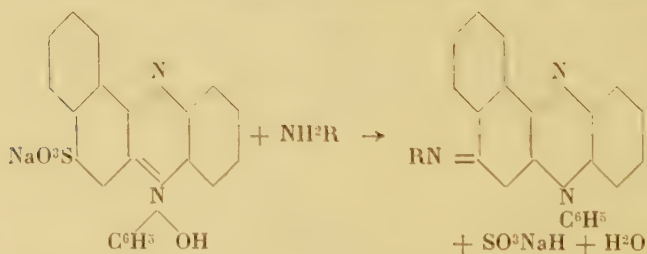
Fischer et Hepp (49) ont les premiers signalé cette réaction ; ils ont utilisé comme amine NH_2R , la paraphénylène

diamine. L'emploi des autres amines a fait l'objet d'un brevet (50).

c) *Substitution d'un O en position 6.* — L'ébullition avec une arylamine et son chlorhydrate transforme la rosindone (oxo-6-phényl-12-naphtophénazine) en une arylrosinduline (arylimino-6-phényl-12-naphtophénazine) (5).

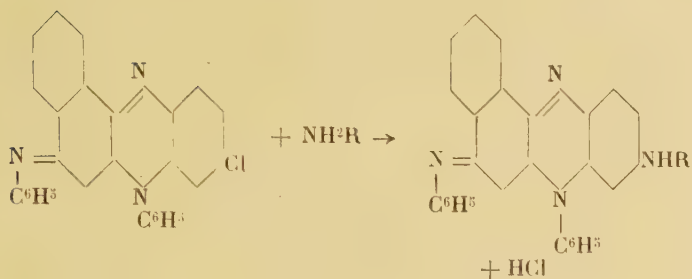


d) *Substitution d'un SO³H en position 6.* — Le groupe SO³H, placé en position 6 est très labile : on peut le remplacer à basse température en solution diluée par un reste d'amine primaire (40). Cette réaction dont nous donnons ci-dessous le schéma est tout à fait semblable à la réaction de l'acide naphtoquinone-1.2-sulfonique-4, sur les amines :



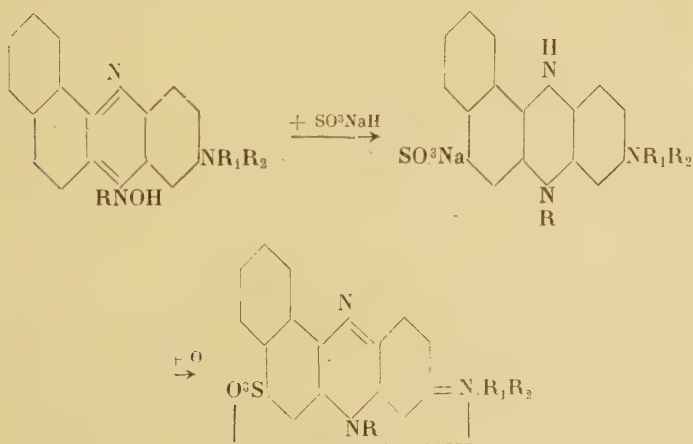
B) SUBSTITUTION DU Cl EN POSITION 3 D'UNE NAPHTOPHÉNAZINE PAR UNE ARYLAMINE

Kehrmann et Hiby (51) ont montré que les amines pouvaient remplacer le chlore d'une rosinduline chlorée en position 3. La réaction se fait selon le schéma :



C) SULFONATION. NITRATION

a) La sulfonation a un double intérêt, elle permet de préparer des colorants acides et aussi d'introduire dans la position 6 de la molécule de naphthophénazine, un groupe SO^3H , qui, comme nous l'avons vu, est éliminable et remplaçable par un reste d'amine aromatique. Pour obtenir ces dérivés sulfonés spéciaux, il suffit de traiter les naphthophénazines par le bisulfite de sodium (52); les formules inscrites ci-dessous, permettent de comprendre la réaction qui est tout à fait analogue à celle du bisulfite sur les β -naphthoquinones et leurs dérivés :



Nous n'insisterons pas sur la sulfonation par l'acide sulfurique, qui a fait l'objet d'un certain nombre de brevets : elle permet de préparer des colorants pour laine présentant un assez grand intérêt.

b) La nitritation des azines a été étudiée par Kehrmann, qui l'a utilisé pour effectuer de nouvelles synthèses (53).

Résumé

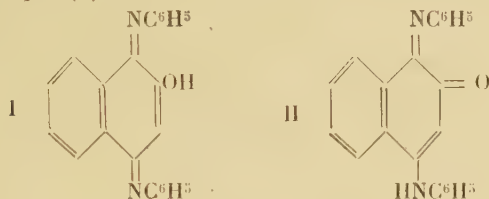
Il résulte de l'étude précédente que parmi les procédés connus de synthèse des rosindulines, le plus général est celui que nous avons donné en premier lieu (A, p. 22 et suiv.). Il permet, seul ou en combinaison avec le procédé d'introduction d'un groupe arylamine (p. 38), d'obtenir un très grand nombre de corps. Il ne semble cependant pas donner de bons résultats pour la préparation des naphthophénazines dont la position 3 n'est pas substituée. Le procédé D (p. 33) serait, en principe, assez général, si l'on pouvait se procurer facilement les arylorthoarylènes diamines que l'on désire, mais ces corps ne sont pas courants et beaucoup seraient vraisemblablement difficiles à préparer. Les autres procédés, dans leur état actuel, manquent de généralité et donnent généralement des mélanges complexes car la formation des azines résulte d'une série de réactions qui se produisent simultanément. Pour obtenir de meilleurs résultats il serait peut être possible de séparer ces réactions afin de les étudier séparément.

CHAPITRE II

LES DI(ARYLIMINO)

1.4.HYDROXY-2-NAPHTOQUINONES

La préparation du premier terme de cette série, c'est-à-dire du di(phénylimino)-1.4.hydroxy-2-naphtoquinone, a été décrite dans un mémoire précédent (2). Le dérivé cuivrique a été également préparé. Il a été alors indiqué que la formule de cette quinone peut être écrite indifféremment sous les deux tautomériques I et II l'une phénolique et l'autre cétonique (*),



Nous avons vu dans l'introduction (page 2) qu'il existe des exemples nombreux d'une tautomérie analogue dans la série naphthalénique et en particulier parmi les dérivés analogues aux précédents : les hydroxy-2-naphtoquinones, les amino et phénylamino-oxy-naphtoquinones (54).

Le corps de formule I que nous avons appelé di(phénylimino)-1.4.hydroxy-2-naphtoquinone-1.4, peut aussi être nommé di(phénylimino)-1.4.hydroxy-2-dihydro-1.4-naphtalène, tandis que le corps II peut être appelé indifféremment phénylimino-1-phénylamino-4-naphtoquinone-1.2 ou phé-

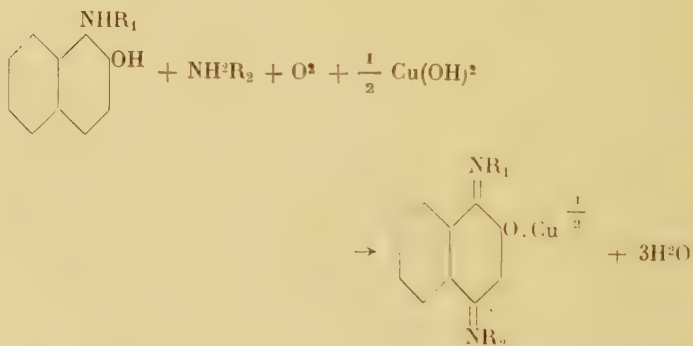
(*) Voir aussi page 4 du présent travail.

nylimino-1-oxo-2-phénylamino-4-dihydro-1,2-naphtalène.

La nomenclature des dérivés homologues se déduit facilement de celle du premier terme.

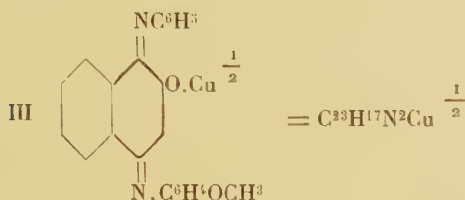
PRÉPARATION DES DÉRIVÉS CUIVRIQUES DES DI ARYLIMINO-1,4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONES-1,4.

Nous avons cherché à obtenir le plus facilement possible un certain nombre de ces corps. Pour cela nous avons essayé de généraliser la réaction que nous avons rappelée page 3 : nous avons donc oxydé par l'air un arylamino-1-hydroxy-2-naphtalène en présence d'une amine aromatique et d'hydroxyde de cuivre. On devrait théoriquement obtenir une transformation intégrale de ce produit en dérivé cuivrique de la di(arylimino)-1,4-hydroxy-2-naphtoquinone-1,4, sans avoir besoin de préparer le produit intermédiaire : l'arylimino-1-naphtoquinone-1,2. La réaction attendue devrait s'écrire :

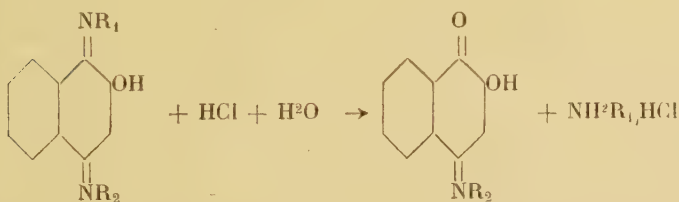


En effectuant cette opération à partir du phénylamino-1-oxo-2-naphtalène et de l'orthoanisidine, on obtient un produit brun bien cristallisé ressemblant beaucoup au produit déjà préparé en se servant de l'aniline. Il se dissout très bien dans le chloroforme et peut en être facilement reprécipité à

l'état cristallisé par addition d'éther, En effectuant deux fois cette dernière opération on obtient de beaux cristaux bruns, qui sont ensuite analysés. Les chiffres obtenus sont très différents de ceux qui correspondraient à la constitution prévue III.



Afin de déterminer la cause de cette anomalie, nous avons recherché si les propriétés du produit obtenu, correspondaient bien à celles de son homologue inférieur déjà préparé. Une réaction caractéristique de ce dernier est son hydrolyse à froid par les acides, qui éliminent le reste phénylimino de la position 1 et le remplacent par un atome d'oxygène (*). Dans le cas général où les deux restes aryliminés situés en position 1 et 4 sont quelconques cette réaction effectuée sur une di-(aryl-imino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. s'écrit :

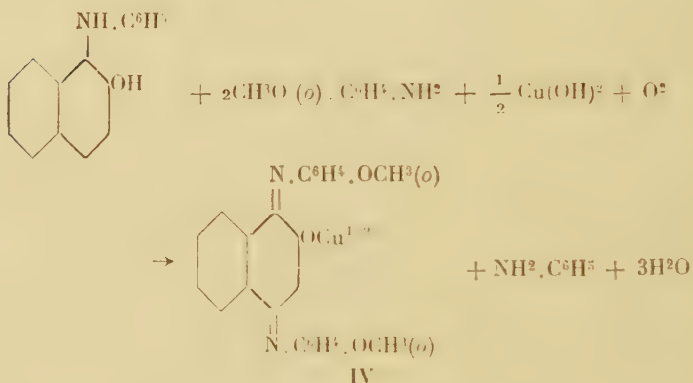


Le corps étudié a bien donné cette scission ; nous en avons examiné les produits. L'un est bien l'hydroxy-2 (méthoxy-2' phénylimino)-4-naphtoquinone-1.4 ; que nous attendions, comme le prouve son analyse et son identité avec le produit

(*) Voir page 4.

obtenu par la méthode de Beniger (55) par réaction de l'acide naphtoquinone-1,2.sulfonique-4 sur l'orthoanisidine. L'autre est l'anisidine facile à caractériser à l'état de dérivé acétylé, et non pas de l'aniline.

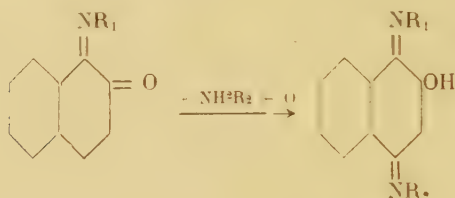
La réaction étudiée a donc donné lieu à la substitution du groupe phénylimino placé en position 1 par le groupe orthométhoxyphénylimino avec formation de di-(méthoxy-2'-phénylimino)-1,4-hydroxy-2-naphtoquinone-1,4. L'analyse élémentaire du produit obtenu confirme tout à fait cette constitution. L'équation de formation peut donc être écrite :



Nous avons cherché à déterminer si cette substitution se produisait également dans d'autres exemples de la réaction des aryl-amino-1-oxy-2-naphtalènes sur des amines aromatiques en présence d'hydroxyde de cuivre et d'oxygène.

Dans ce but nous avons employé le méthyl-4'-phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène (V) ou paratolylamino-1-hydroxy-2-naphtalène) et l'aniline. On obtient directement un corps bien cristallisé, d'où l'on élimine facilement l'aniline par des lavages à l'éther. On l'hydrolyse à froid comme dans le cas précédent. L'amine obtenue est caractérisée très nettement par son dérivé acétylé et par son point d'ébullition comme étant de l'aniline et non pas de la paratoluidine. Il

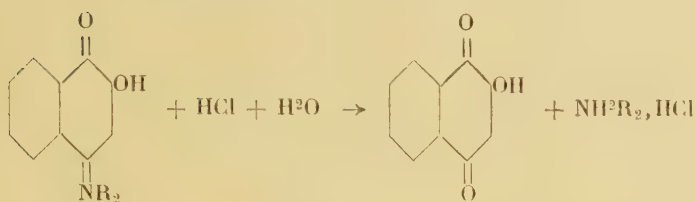
nous venons d'examiner. Nous avons recherché si elle se produit également dans la préparation des di-(arylimino)-1.4. hydroxy-2-naphtoquinones libres. Nous avons vu dans l'introduction que le premier terme a déjà été préparé (*) (2). Une réaction régulière, sans substitution, devrait fournir ses homologues par la réaction des arylimino 1-naphtoquinones-1.2. sur les amines aromatiques suivant le schéma :



La phénylimino-1-naphtoquinone-1.2. mélangée à la paratoluidine en présence d'acétone donne un corps brun bien cristallisé analogue à la diphénylimino-1.4. hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. On le lave soigneusement à l'éther et à l'éther de pétrole pour éliminer complètement la paratoluidine et on le fait recristalliser dans l'alcool méthylique. Son analyse élémentaire donne des chiffres légèrement différents de ceux correspondants à un produit formé d'après l'équation précédente, mais ils ne permettent pas de conclure, avec certitude, à une constitution différente. Afin de fixer celle-ci, nous avons hydrolysé le produit à froid pour le scinder d'une part en l'arylamine correspondant au groupe placé en 1 et d'autre part en une hydroxy-2-arylamino-4-naphtoquinone-1.4. Celle-ci, hydrolysée ensuite à chaud (3) doit fournir l'hydroxy-2-naphtoquinone-1.4 et l'amine qui substituait la position 4.

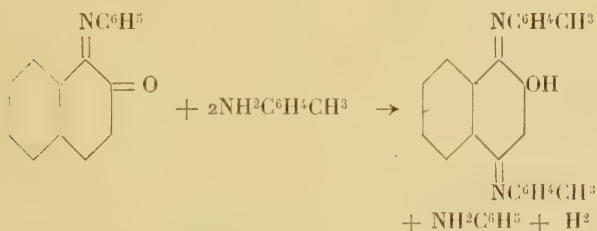
La première réaction a été écrite page 45, la deuxième peut s'écrire :

(*) Voir p. 3.



Les deux opérations précédentes ont fourni uniquement de la paratoluidine.

Il en résulte que la fixation de la paratoluidine sur la phényl-imino-1-naphthoquinone-1.2. s'est accompagnée du remplacement du reste phénylimino par le reste toluylimino. L'aniline ainsi éliminée a été caractérisée dans les eaux-mères. On peut donc écrire la réaction :

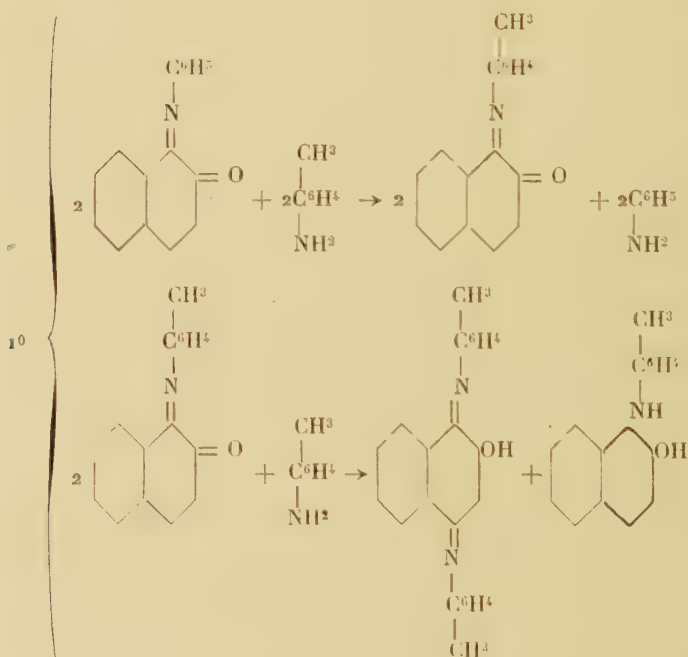


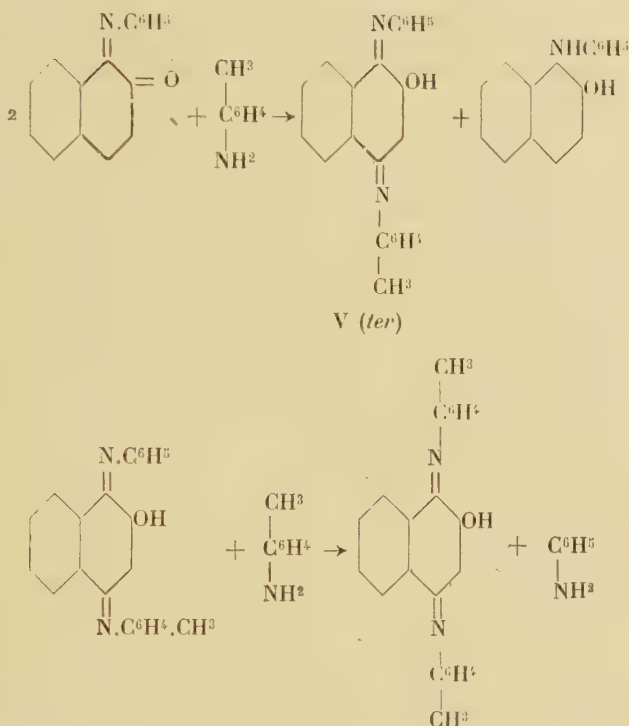
L'hydrogène ne se dégage, naturellement pas mais réduit une partie des quinones, comme nous le verrons plus loin.

Le phénomène de substitution se produit donc aussi bien dans la préparation des di-(arylimino)-1.4-hydroxy-2-naphthoquinone-1.4. que dans celle de leurs dérivés cuivriques.

ETUDE DE LA RÉACTION DE SUBSTITUTION
DU GROUPEMENT ARYLIMINO EN POSITION 1
PAR LES AMINES AROMATIQUES

Les expériences précédentes ne permettent pas de déterminer si cette substitution se produit sur la di-(arylimino)-1,4-hydroxy-2-naphtoquinone formée ou sur l'arylimino-1-naphtoquinone-1.2. qui est la matière première ou le produit intermédiaire de la réaction. Dans le cas de la réaction de la phénylimino-1-naphtoquinone-1.2. sur la paratoluidine les deux possibilités peuvent se formuler :

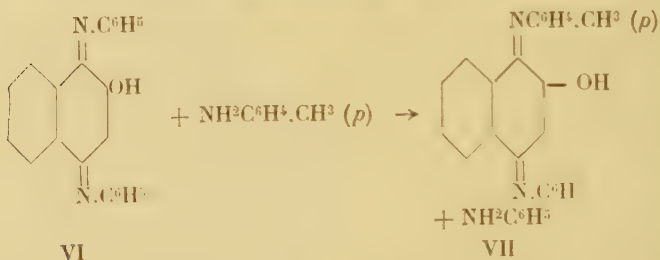




Dans chaque cas une molécule d'aryliminonaphtoquinone est transformée en diarylimino-hydroxy-naphtoquinone et l'autre est réduite à l'état d'arylamino-hydroxy-naphtalène, mais la première hypothèse conduit à un paratolylamino-1-hydroxy-2-naphtalène et la deuxième à un phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène. L'analyse des résidus de la réaction nous a permis de caractériser ce dernier corps ; on démontre ainsi que la substitution se fait sur la diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone.

On peut vérifier directement cette conclusion. Si, en effet on mélange à froid des solutions chloroformiques de di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. et de paratoluidine, après élimination du chloroforme et de la toluidine,

on obtient un corps cristallisé, analogue au produit primitif, mais qui en diffère par la couleur de sa solution dans l'acide sulfurique concentré. L'hydrolyse à froid le scinde en donnant de la paratoluidine et une arylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. Ce dernier corps donne de l'aniline par hydrolyse à chaud suivant la méthode de Zincke. La réaction étudiée a donc fourni une diazylimino-1.4. hydroxy-2-naphtoquinone-1.4-dissymétrique qui contenait un radical aniline en position 4 et un radical para-toluidine en position 1. Sa formation peut s'exprimer d'après l'équation :



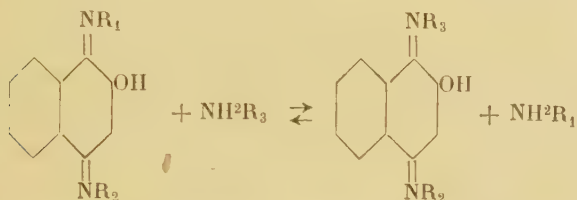
Il est à remarquer que cette substitution ne tient pas à une forte différence d'affinité entre les restes arylimino, car si on fait réagir de l'aniline en excès sur le produit final VII de la réaction précédente, on retrouve le corps primitif VI. La réaction est donc réversible et l'équilibre qu'elle produit est simplement déplacé par la présence d'un excès d'une des amines.

On comprend ainsi que dans les préparations de di-(arylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone où l'on opère avec un excès d'arylamine, la substitution a lieu quelle que soit l'amine employée, tout au moins pour celles que nous avons étudiées jusqu'ici.

Nous avons effectué ensuite cette réaction de remplacement sur quelques autres exemples. Par l'action de l'aniline en excès, en présence de chloroforme, sur la diparatolyl-amino-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. on obtient un pro-

duit différent du produit primitif, qui est très certainement le phénylimino-1-tolylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4., mais nous ne l'avons pas étudié à fond. Un autre exemple de réaction analogue sera donné au chapitre III, où l'on démontrera que l' α -naphtylamine déplace l'aniline dans la di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4.

Il résulte de ces exemples que la réaction générale des amines sur les diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphtoquinones est réversible et peut s'écrire :

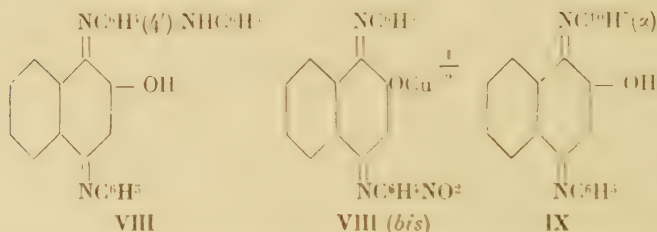


La constante de l'équilibre dépend naturellement de la nature des restes R_1 , R_2 , R_3 , car certaines amines se substituent plus facilement que d'autres. Par exemple on peut avoir une réaction presque complète par l'action de l'aminodiphénylamine en quantité théorique sur la di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. Il suffit de dissoudre les deux corps dans le xylène bouillant pour obtenir, par refroidissement la (phénylamino-4'-phénylimino)-1-phénylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4 (VIII) cristallisée en grande aiguilles.

La réaction inverse semble d'ailleurs pouvoir se produire, mais seulement lorsqu'on traite ce produit (VIII) par un très grand excès d'aniline.

Au contraire certaines amines ont peu de tendance à se substituer à un reste arylimino existant. C'est le cas des nitranilines en présence d'un groupe phénylimino. Ainsi l'agitation du phényl-amino-1-hydroxy-2-naphtalène avec les nitranilines (ortho ou para) en présence d'hydroxyde de cuivre et au contact de l'air, conduit aux dérivés cuivriques des

phénylimino-1-nitrophénylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinones qui répondent à la formule VIII *bis*.



Lorsque l'une des diaryliminoquinones qui sont en équilibre se transforme d'une façon irréversible en un autre produit, l'équilibre est déplacé en sa faveur et on retrouve uniquement celui-ci.

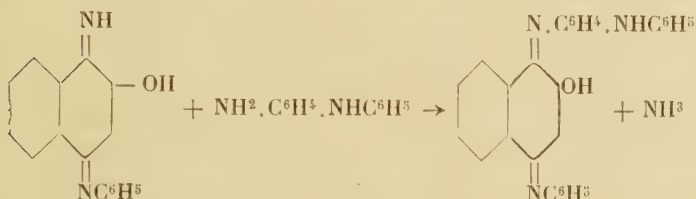
Il en est ainsi, par exemple, lorsqu'on agite le naphthyl-1'-amino-1-hydroxy-2-naphtalène au contact de l'air en présence d'aniline et d'hydrate d'oxyde de cuivre. La réaction devrait donner de la di(phénylimino)-1,4 hydroxy-2-naphtoquinone-1,4 et de la (naphthyl-1'-imino)-1-phénylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1,4 (IX). Comme cette dernière se cyclise dans les conditions de la réaction pour donner une oxazine, comme nous le verrons au chapitre suivant on obtient uniquement celle-ci. La substitution du groupe arylimino placé en position 1 ne s'est apparemment pas produite dans ce cas.

Dans d'autres exemples, au contraire, comme nous le verrons aussi au chapitre III la substitution est complète lorsque c'est après substitution que la diarylimino-hydroxy-naphtoquinone se cyclise facilement.

RÉACTION DE SUBSTITUTION SUR L'IMINO-1-ARYLIMINO-4-OXY-2-NAPHTOQUINONE-1,4

La substitution se fait également, mais avec plus de difficulté, lorsqu'on fait réagir une arylamine sur une imino-1-

arylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4, qui possède en position 1 un groupe imino non substitué : il y a alors élimination d'ammoniaque. Ainsi par l'action de l'amino-4-diphénylamine sur l'imino-1-hydroxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4, on obtient la réaction suivante :

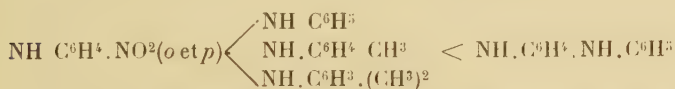


Dans ce cas il n'y a pas d'équilibre possible si on laisse l'ammoniaque se dégager.

CONCLUSIONS CONCERNANT LA RÉACTION DE SUBSTITUTION.

RÉACTIONS ANALOGUES CONNUES

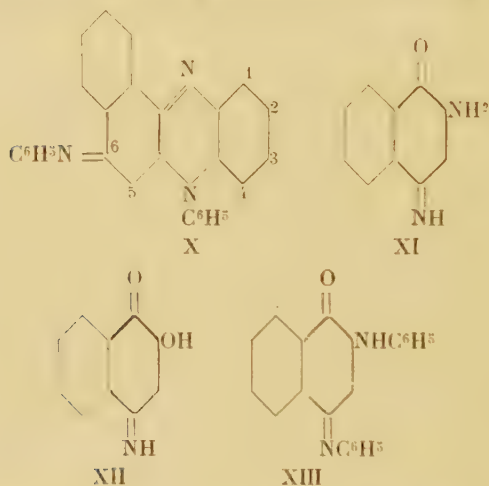
Si nous ne nous occupons que des cas où la réaction n'est pas troublée par une réaction secondaire, il résulte de ce qui précède que les restes arylimino peuvent être rangés dans un ordre correspondant à leur aptitude croissante à se substituer en position 1 d'une diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. En ne nous occupant que des fortes différences observées on peut établir la liste suivante :



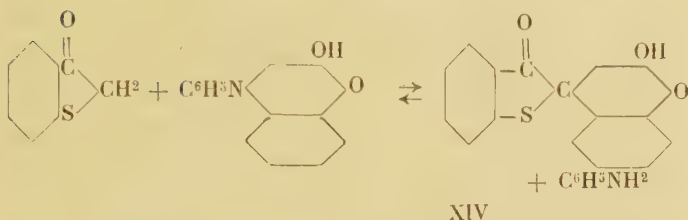
Cet ordre est également celui de la réactivité des amines dans beaucoup de réactions de condensation ou d'oxydations. Il est caractérisé par la présence dans les amines les moins réactives d'atomes substituants attachés au noyau benzène (surtout en *o* et *p*) que l'on peut considérer comme chargés positivement et dans les amines les plus réactives d'atomes que l'on peut considérer comme chargés négativement.

On connaît déjà un certain nombre d'exemple de réactions de substitution d'un reste iminé, lié à un carbone, par un autre reste iminé. Nous en citons ci-dessous quelques-uns.

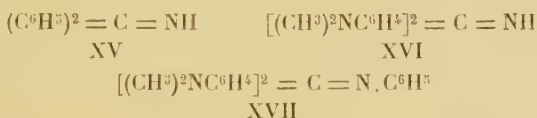
Comme nous l'avons vu page 39 la phénylrosinduline (X) chauffée avec des amines comme les toluidines, la paraphénylène diamine donne les arylrosindulines correspondantes par substitution du groupe NC^6H^5 placé en position 6 (50) (6), l'amino-2-imino-4-naphtoquinone-1.4 (XI) et l'hydroxy-2-imino-4-naphtoquinone-1.4 (XII) chauffées avec l'aniline donnent l'une et l'autre la phénylamino-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4 (XIII) par le remplacement du groupe NH accompagné de celui des groupes NH^2 ou OH (56), (57).



Une réaction présentant des analogies avec celle que nous étudions a été signalée par Fries et Ehlers (58), (59) qui ont montré que la thionaphtène quinone XIV réagit sur la phénylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. pour donner une réaction d'équilibre avec formation d'aniline. On sait que les corps comme la thionaphtène quinone qui possèdent un groupe CH^2 « actif » réagissent souvent de façon analogue aux amines. La réaction s'écrit :



Les groupes imino des dérivés de la benzophénone-imine (XV) peuvent être également substitués par d'autres groupes imino. Ainsi par action de l'aniline sur l'auramine ou tétraméthylldiamino-benzophénone imine (XVI) on obtient de la phénylauramine (XVII (6o).



Reddelien et Daniloff (61) ont étudié cette réaction sur les benzophénones imines elles-mêmes et leurs homologues : ils ont constaté qu'elle est limitée par la réaction inverse, mais qu'on peut la rendre complète en éliminant par distillation l'amine remplacée. On opère généralement à une température voisine de 200°. Le plus souvent cette facile substitution du groupe imino par un autre marche de pair avec son remplacement aisé par un oxygène, par hydrolyse au moyen d'acide.

On constate donc que la substitution d'un groupe imino par un autre a été observée d'assez nombreuses fois, mais elle ne semble pas s'effectuer aussi facilement que dans le cas étudié, où elle se produit à la température ordinaire, d'une façon pratiquement instantanée. La liaison de l'azote avec le carbone en position 1 dans les diarylimino-1.4, hydroxy-2-naphtoquinone-1.4 est donc particulièrement faible.

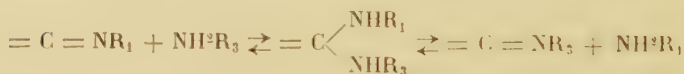
MÉCANISME POSSIBLE DE LA RÉACTION

La réaction globale peut se schématiser par l'équation :

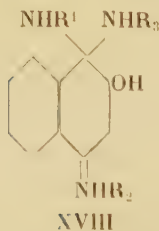


Il serait très intéressant d'élucider son mécanisme. Nous avons fait qu'aborder cette question qui se trouvait en dehors du sujet que nous nous étions proposé. Nous nous contenterons d'émettre l'explication la plus vraisemblable, en la basant sur les travaux antérieurs analogues, sans chercher à la démontrer expérimentalement.

Une première hypothèse est de supposer que les diaryl-aminonaphtoquinones se scindent en radicaux libres pouvant réagir sur les amines aromatiques, mais cette explication nécessite des hypothèses peu sûres. Au contraire la formation d'un produit d'addition de la quinone avec l'amine réagissante paraît plus vraisemblable. L'équation d'équilibre suivante est conforme à cette hypothèse :



Le produit intermédiaire posséderait donc la formule développée XVIII.



XIX

On a déjà préparé des produits ayant des constitutions analogues à celle du précédent, par exemple ceux obtenus

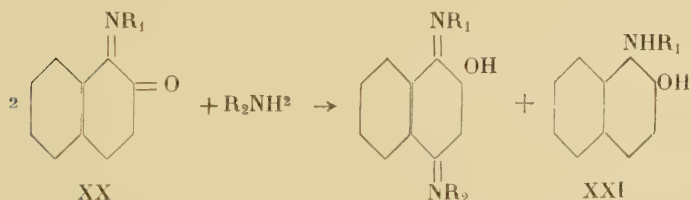
à partir des aldéhydes grasses et des amines aromatiques qui sont connus sous le nom de diphénamines (62) (63). Le chloral donne tout particulièrement bien cette réaction comme l'a montré Eibner, qui a obtenu des produits cristallisés en combinant 1 molécule de ce corps avec 2 molécules d'aniline (corps XIX) de paranitraniline, de métachloraniline, de parachloraniline et de dichloro-2.4-aniline. Reddelien et ses collaborateurs (61) expliquent également la substitution d'un reste amino par un autre dans les benzophénones imines par la formation d'un composé intermédiaire de ce genre.

Il serait évidemment intéressant d'essayer de vérifier notre supposition par un travail expérimental.

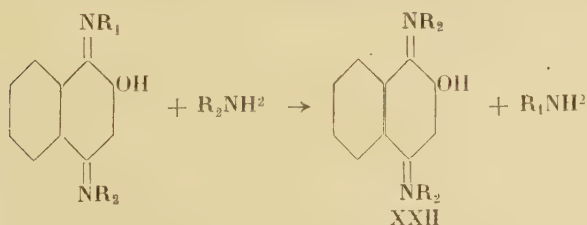
PROCÉDÉ POUR PRÉPARER UNE DIARYLAMINO-1.4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1.4. DE CONSTITUTION DONNÉE

Il résulte du travail précédent que par l'action de l'aryliminonaphtoquinone (XX) sur l'amine R_2NH^2 on peut avoir les réactions suivantes qui résultent :

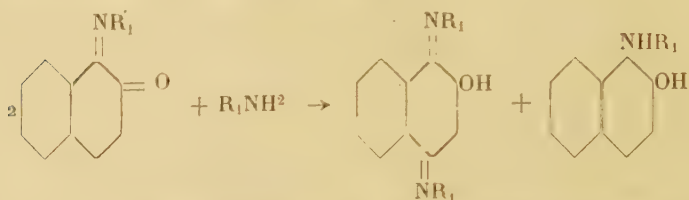
1^o de l'action directe des 2 corps :



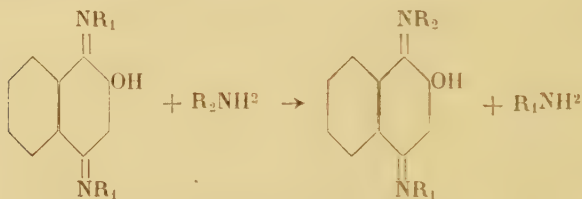
2^o de la substitution par l'amine R_2NH^2 du reste arylimino-1 de la diarylimino-oxy-naphtoquinone ainsi formée :



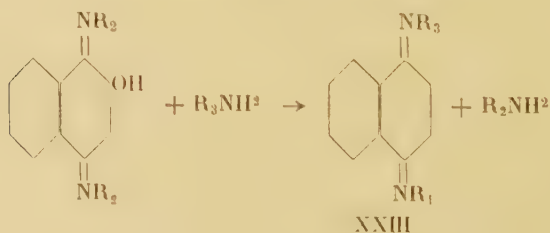
3^o de l'action sur la quinone initiale de l'amine R_1NH^2 formée dans la réaction précédente :



4^o de la substitution par l'amine initiale de l'arylimino placé en position 1 dans la quinone formée dans la réaction précédente :



On voit que toutes les di(arylimino)-1.4-hydroxy-2-naphto-quinones-1.4 contenant les groupes arylimino NR_1 et NR_2 peuvent se former simultanément. Les proportions relatives des différentes isomères dépendront de l'affinité des restes R_1 et R_2 et des proportions relatives de l'amine R_2NH^2 et de la quinone mise en jeu. En opérant avec un excès de l'amine R_2NH^2 on obtient principalement le corps symétrique XXII qui ne contient plus le groupe NR_1 . Ce produit peut d'ailleurs être ensuite transformé en un corps dissymétrique (XXIII) par l'action d'une autre amine R_3NH^2 suivant l'équation :



Pour préparer une di(arylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone dont la formule est fixée *à priori*, par exemple le corps XXIII on prendra une arylamino-1-hydroxy-2-naphtalène quelconque XXI que l'on oxydara en arylimino naphtoquinone correspondante XX et que l'on traitera ensuite par un excès de l'amine R_2NH^2 . On obtiendra ainsi le corps XXII qui traité par un excès de l'amine R_3NH^2 , donnera le corps XXIII. Il y a naturellement intérêt pour simplifier les opérations à choisir si cela est possible $R_1 = R_2$.

Le phénomène de substitution que nous venons d'étudier ne diminue donc en rien la possibilité de produire une diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. ayant des restes arylo quelconques fixés à l'avance.

Les opérations précédentes présentent cependant l'inconvénient de donner un rendement de la transformation XXIII $\rightarrow$ XXIV qui ne peut dépasser 50 o/o; d'autre part le produit XXIV est quelquefois difficile à séparer quantitativement du mélange réactionnel. Nous avons étudié une autre méthode de préparation de ces corps, qui souvent est plus simple que la précédente et ne présente pas ces derniers inconvénients.

Préparation des di(arylimino)-1.4-oxy-2-naphtoquinones à partir des acides arylamino-1-oxy-2-naphtalène sulfoniques-4.

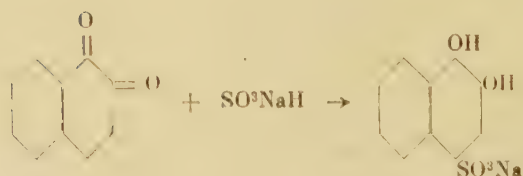
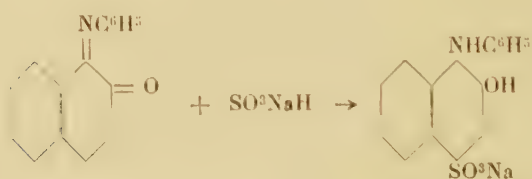
Nous avons indiqué dans un travail antérieur, effectué en collaboration avec A. Wahl, que par l'action du bisulfite de sodium (2) les arylimino-1-naphtoquinones-1.2. se transforment en acides arylamino-1-hydroxy-2-naphtalène sulfoniques suivant l'équation :

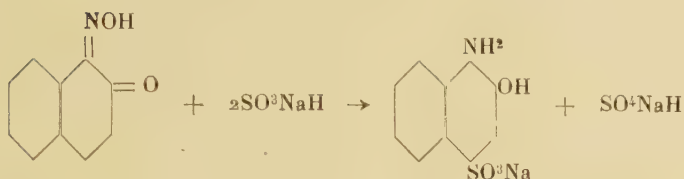


Le groupe sulfonique était indiqué comme occupant probablement la position 4, mais nous nous réservons d'en fournir la preuve ultérieurement.

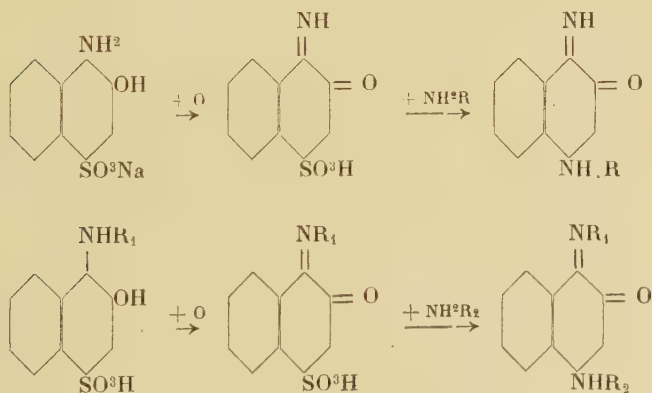
Nous avons constaté que si on oxyde ces produits, en solution aqueuse étendue, par l'oxygène de l'air, en présence d'une amine aromatique, il se produit une précipitation d'un corps cristallin brun qu'il est facile de caractériser comme une diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. La réaction se produit, par exemple, très bien avec le phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène sulfonate de sodium et l'aniline pour donner la di(phénylimino)-1.4-oxy-2-naphtoquinone.

Comparé au produit initial ce corps possède, à deux hydrogènes près, un groupe phénylimino en plus et un groupe sulfonique en moins. Il est donc probable que le premier a remplacé le second qui se trouvait donc en position 4. La présence du groupe sulfonique dans cette position est d'ailleurs conforme aux prévisions que l'on pouvait faire. En effet la réaction de formation de l'acide phénylamino-1-oxy-2-naphtalène sulfonique est tout à fait analogue à celles de l'acide dioxy-1.2-naphtalène sulfonique-4 à partir de la β -naphtoquinone (65) et à celle de l'acide amino-1-hydroxy-2-naphtalène sulfonique-4 (55) à partir du nitrosonaphtol. On sait que dans ce cas le groupe sulfonique se fixe en position 4. Ces trois réactions peuvent être écrites :





La formation des di(arylimino)-1.4.hydroxy-2-naphtoquinones à partir des acides arylamino-1-hydroxy-2-naphtalène sulfoniques-4, est tout à fait analogue à celle des imino-1-hydroxy-2 arylimino-4 naphtoquinone à partir de l'acide amino-1-hydroxy-2-naphtalène-sulfonique-4 que nous avons décrite en collaboration avec A. Wahl (66). Il est très probable que dans les deux cas il se forme un produit intermédiaire, qui pour cette dernière réaction est l'acide imino-1-naphtoquinone-1.2.sulfonique-4 et pour l'autre le dérivé N-arylé de ce corps. Dans les schémas suivants de ces deux réactions on a écrit les produits obtenus sous leur forme cétonique :



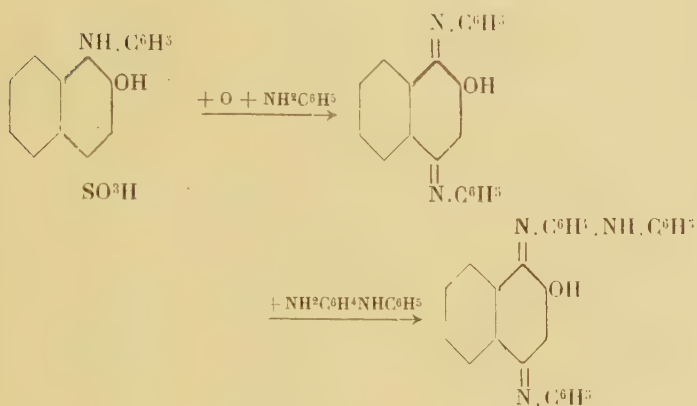
Par l'action du naphtoquinone sulfonate de sodium sur les arylamines Beniger (55) avait déjà obtenu une réaction analogue :



La réaction que nous venons d'examiner permet de préparer en principe, une diarylimino-1-4-hydroxy-2-naphtoquinone quelconque, dans laquelle les restes aryl peuvent être identiques ou différents. La réaction de substitution du reste arylamino en position 1 que nous avons étudiée plus haut n'est pas à craindre, parce qu'il n'existe pas d'excès sensible d'amine et que l'on opère dans un milieu aqueux dans lequel le produit final est insoluble.

Par ce procédé nous avons préparé, en particulier, la phénylimino-1-hydroxy-2-(méthyl-2'-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4), la phénylimino-1-hydroxy-2-(méthyl-4'-phénylimino)-4-naphtoquinone-1.4. et la phénylimino-1-hydroxy-2-(chloro-4'-phénylimino)-4-naphtoquinone-1.4. à partir de l'acide phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène sulfonique-4.

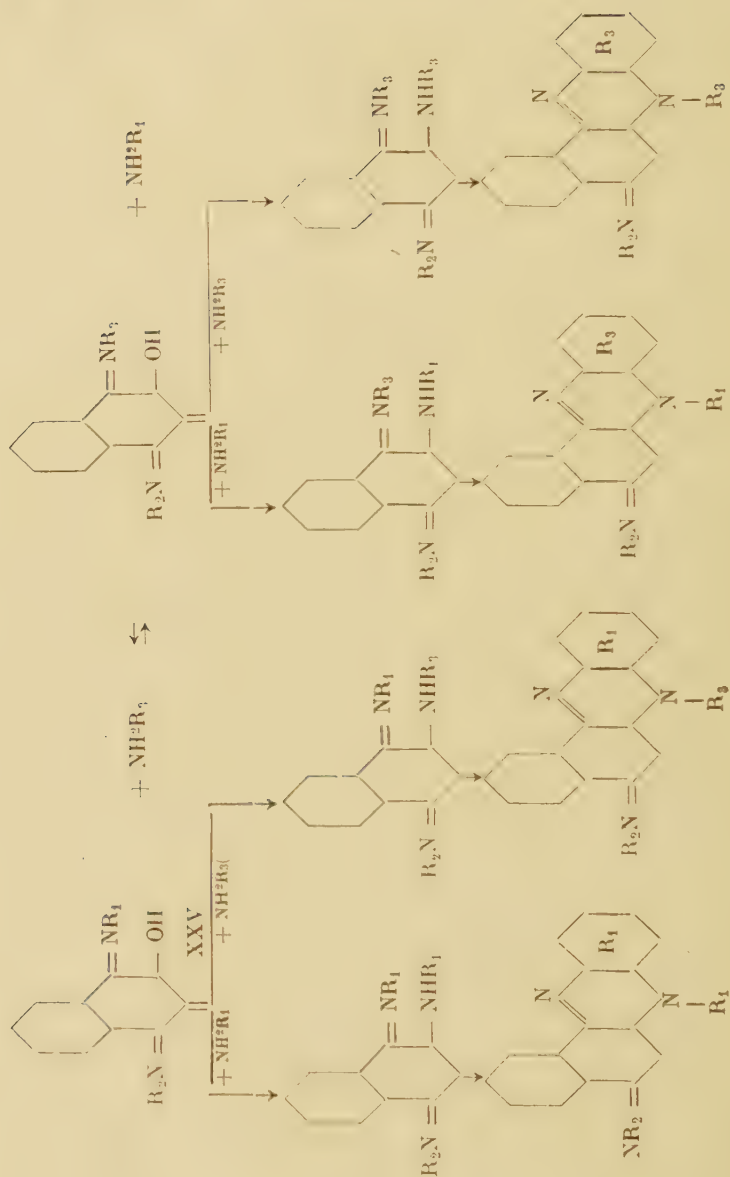
Le procédé permet donc théoriquement de préparer une di(arylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone quelconque. Dans certains cas, cependant, on a des difficultés à préparer la matière première : l'acide arylamino-1-hydroxy-2-naphtalène sulfonique-4 par suite, par exemple, de l'instabilité de l'arylimino-naphtoquinone d'où il dérive. Pour obtenir le corps désiré, il suffit de se servir d'un acide arylamino-1-hydroxy-2-naphtalène sulfonique-4 quelconque, facile à préparer, par exemple le dérivé phénylaminé, de le faire réagir avec l'amine qui doit prendre la position 4, puis de traiter le corps obtenu selon la réaction décrite plus haut, par l'amine qui doit occuper la position 1. C'est de cette façon que nous avons obtenu la (phénylamino-4 phényl-imino)-1-hydroxy-2-phénylimino-naphtoquinone-1.4 ; la réaction s'écrit :



Conclusions.

Par l'une ou l'autre des méthodes que nous avons étudiées ou par leur combinaison on peut préparer, en principe toutes les diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphthoquinones-1.4. Nous avons donc réalisé le programme que nous nous étions proposé pour la première partie de ce travail. Nous pensions que par l'action d'une amine sur ces corps on pourrait, par substitution de l'OH, obtenir toutes les diarylimino-1.4. arylamino-2 naphthoquinones-1.4. qui par cyclisation nous donneraient les différentes arylrosindulines suivant un schéma analogue à celui de la page 5.

Il n'en est rien, comme on peut s'en rendre compte facilement. En effet, si l'on fait réagir le corps XXV sur l'amine NH_2R_3 il se produit général un remplacement partiel du groupe NR_1 par le groupe NR_3 avec formation de l'amine NH_2R_1 . On a donc en présence 2di(arylimino)-oxy-naphthoquinones et 2 amines qui pourront donner 4 arylamino-2-di(arylimino)-1.4-naphthoquinones-1.5 et 4 azines par cyclisation :



En opérant avec un excès suffisant de l'amine NHR_3 on obtendra en majorité le quatrième produit. Nous voyons donc que dans le cas le plus général, on pourra obtenir, soit un mélange de 4 azines, soit une azine dont 2 noyaux sont identiques.

Les proportions relatives des 4 rosindulines formées dépendent des constantes d'équilibre des réactions de substitution ; dans certains cas, on pourra avec une quantité limitée de l'amine $\text{NH}^{\circ}\text{R}_3$ avoir une quantité prépondérante d'un des isomères. Il faudra étudier chaque cas particulier pour déterminer s'il est possible d'obtenir avec un bon rendement le produit désiré,

Il résulte de là que la méthode que nous cherchions à utiliser n'est pas une méthode générale permettant d'obtenir une rosinduline, fixée *à priori*, sans formation sensible d'autres isomères. En continuant l'étude des diarylimino-hydroxy-naphtoquinones nous avons reconnu qu'elles formaient des matières premières intéressantes pour la fabrication des oxazines et en étudiant ces derniers corps nous avons constaté qu'ils pouvaient être transformés en azines. Nous avons été ainsi conduits dans une nouvelle voie, très différente de celle que nous avons envisagée primitivement pour effectuer la préparation de ces corps. Dans le chapitre suivant, nous étudierons la transformation des di(arylimino)-1.4. hydroxy-2-naphtoquinones en oxazines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

ACTION DU PHÉNYLAMINO-1-HYDROXY-2-NAPHTALÈNE SUR L'ANISIDINE ET L'HYDROXYDE DE CUIVRE EN PRÉSENCE DE L'OXYGÈNE DE L'AIR : DÉRIVÉ CUIVRIQUE DE LA DI-(MÉTHOXY-2'-PHÉNYLIMINO)-1.4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1.4.

On agite violemment à l'air, sans chauffer, 10 g. de phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène avec 100 cm³ d'ani-

sidine et 3 g. d'oxyde de cuivre hydraté, séché à l'air à la température ordinaire. Il se fait peu à peu un précipité cristallin, on filtre après 5 heures d'agitation. On lave à l'éther pour enlever complètement l'anisidine. On obtient ainsi 19 g. d'un produit très bien cristallisé en feuillets parallélépipédiques. On le refait cristalliser deux fois en le dissolvant dans le chloroforme et en ajoutant de l'éther. On sèche dans le vide à 100°.

Le corps obtenu possède les mêmes caractères d'insolubilité que son homologue, le dérivé cuivrique de la di-(phénylimino)-1.4. hydroxy-2-naphtoquinone-1.4 : insolubilité dans l'eau et la plupart des solvants organiques (alcool, éther, etc.), solubilité dans le chloroforme. Il donne une solution noir bleuâtre dans l'acide sulfurique concentré.

Analyses I. — Subst. : 0,1625 g.; CO_2 : 0,4158; H_2O : 0,0725. — *II.* Subst. : 0,2038; 12,4 cm³ d'azote humide à 19° sous 762 mm. — *III.* Subst. : 0,3643; CuO : 0,0353; d'où trouvé o/o : C : 69,78; H : 4,95; N : 6,98; Cu : 7,74. Calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{19}\text{N}^2\text{O}^3\text{Cu}^{1/2}$: C : 69,43; H : 4,8; N : 6,75; Cu : 7,67. Calculé pour $\text{C}^{23}\text{H}^{17}\text{N}^2\text{O}^3\text{Cu}^{1/2}$: C : 71,7; H : 4,7; N : 7,27; Cu : 8,25.

L'analyse indique nettement une formule symétrique en C^{24} c'est-à-dire possédant des restes anisidyl en 1 et en 4. On peut vérifier ce fait directement comme il est indiqué ci-dessous.

Le produit brut de la réaction, qui est constitué par de beaux cristaux, est lavé au mortier avec de l'alcool jusqu'à ce que les eaux de lavage soient parfaitement incolores. On lave encore à l'éther, et on essore. Le produit est broyé avec un peu d'acide chlorhydrique concentré froid, on filtre après avoir étendu d'eau. Le filtrat est alcalinisé avec du carbonate de sodium, puis extrait par l'éther. L'évaporation de ce solvant laisse un produit huileux, que l'on traite par l'anhydride acétique; on obtient ainsi un dérivé acétylé que l'on fait recristalliser 3 fois dans l'eau. Le point de fusion qui est

83°-85° à la première recristallisation passe à 87° à la troisième cristallisation. C'est de l'acétyl orthoanisidine.

Le produit restant sur le filtre après l'hydrolyse précédente est recristallisé dans l'alcool, on obtient un beau corps de couleur orangé très vif. Sa solution dans l'acide sulfurique est jaune, il est insoluble dans l'eau, mais solubles dans les alcalis dilués. On en fait l'analyse :

Analyses I. — Subst. : 0,1951 ; CO² : 0,5228 ; H²O : 0,0887. — II. Subst. : 0,2146 ; CO² : 0,5721 ; d'où trouvé, o/o : C : 73,1 ; 72,7 ; H : 5,1. Calculé pour C¹⁷H¹³NO³ ; C : 73,1 ; H : 4,66.

Par ses caractères de solubilité, sa couleur est celle de sa solution sulfurique, ce produit est identique à celui que l'on obtient par l'action de l'acide naphtoquinone sulfonique de Bœniger (55) sur l'ortho-anisidine. C'est de l'hydroxy-2-(méthoxy-2'-phénylimino)-4-naphtoquinone-1.4.

Il est donc démontré que la constitution du corps initial répond à la formule (IV) page 46.

ACTION DU PARA-TOLYLAMINO-1-HYDROXY-2-NAPHTALÈNE SUR L'ANILINE ET L'HYDROXYDE DE CUIVRE EN PRÉSENCE D'AIR : DÉRIVÉ CUIVRIQUE DE LA DI-(PHÉNYLIMINO)-1.4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1.4.

On opère exactement comme dans le cas précédent avec 30 g. de para-tolylamino-1-hydroxy-2-naphtalène, 300 g. d'aniline et 9 g. de Cu(OH)². Le produit obtenu est lavé à l'éther, on obtient 34,5 g. de produit bien cristallisé. Recristallisé dans la nitro-benzine il forme des cristaux bruns.

De la même façon que dans le cas précédent on hydrolyse à froid par l'acide chlorhydrique 8,4 g. de produit brut non recristallisé mais bien lavé à l'alcool. L'évaporation de l'éther donne une huile. On la distille : le point d'ébullition se maintient à 181° pendant presque toute la distillation ; on se trouve donc en présence d'aniline presque pure. On en fait le dérivé acétylé : il fond à 110°-111° après recristallisation

dans l'eau. Le point de fusion du dérivé acétylé de l'aniline est 113° et celui de la paratoluidine 147° . Le groupe tolylamino en position 1 dans la matière première a donc été remplacé par un groupe phénylamino le produit obtenu a la formule V *bis*.

Ses propriétés sont identiques à celles du même produit déjà préparé de la même façon mais à partir du phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène (2).

ACTION DU PHÉNYLAMINO-1-HYDROXY-2-NAPHTALÈNE OU DU *p*.TOLYLAMINO-1-HYDROXY-2-NAPHTALÈNE SUR LA PARATOLUIDINE ET L'HYDROXYDE DE CUIVRE, EN PRÉSENCE D'AIR. DÉRIVÉ CUIVRIQUE DE LA DI *p*.TOLYLIMINO -1-4, HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1,4.

On effectue la réaction comme dans les cas précédents en ayant soin de chauffer vers 50° pour fondre la paratoluidine. On emploie 30 gr de phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène, 300 g. de paratoluidine, 10 g. de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Le précipité cristallin obtenu est filtré à chaud et lavé plusieurs fois à l'alcool.

On le refait cristalliser dans la nitrobenzine bouillante : on obtient ainsi des lamelles minces qui semblent limitées par deux arcs de cercles.

Analyse I. — Subst. : 0,2011; azote : 12 cm³ 5 humide à $16^{\circ}5$ sous 767 mm. g. — II. Subst. : 0,3736; CuO : 0,0370; d'où trouvé : O/o; N : 7,25; Cu : 7,92. Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OCu}_{1/2}$; N : 7,33; Cu : 8,3.

L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique effectuée comme dans les cas précédents donne une amine solide : la paratoluidine.

Par la réaction du *p*.tolylamino-1-hydroxy-2-naphtalène sur la paratoluidine en présence d'hydroxyde de cuivre et d'air on obtient un produit possédant exactement les mêmes caractères que le précédent : forme cristalline, solution

sulfurique rouge. Cette dernière propriété est particulièrement caractéristique comme nous le verrons page 82, car la couleur de la solution de ces corps dans l'acide sulfurique varie beaucoup lorsque les groupes substituants changent.

ACTION DU PHÉNYLAMINO-1-HYDROXY-2-NAPHTALÈNE SUR LA MÉTAXYLIDINE EN PRÉSENCE DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ET D'AIR : DÉRIVE CUIVRIQUE DE LA DI(MÉTAXYLILIMINO)-1-4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1.4.

On opère comme dans les autres cas. Le produit obtenu recristallisé dans la nitrobenzine ou le xylène, est constitué par des aiguilles brunes se dissolvant en rouge violacé dans l'acide sulfurique concentré : cette nuance est plus bleutée que celle du dérivé symétrique de la paratoluidine. On hydrolyse les cristaux par l'acide chlorhydrique froid étendu d'eau, on filtre et on alcalinise. On entraîne ensuite à la vapeur d'eau, on épuise à l'éther les eaux d'entraînement, on évapore l'éther et on fait le dérivé acétylé du résidu obtenu. Recristallisé il fond à 128^0 ; le dérivé acétylé recristallisé obtenu avec la métaxylidine ayant servi de matière première fond à la même température. Il y a donc eu remplacement du groupe 1 et formation de di(métaxylilimino)-1.4.hydroxy-2-naphtoquinone-1.4.

Analyse. — Subst. : 0,1988; azote 12 cm^3 0 mesuré humide à 22^0 sous 760,7 mm.; d'où trouvé : 0/0; N : 6,99. Calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{23}\text{N}^2\text{OCu}^{1/2}$; N : 6.83.

Avec la parachloraniline on obtient également un corps analogue. On opère la condensation à 80^0 en présence d'air et d'hydroxyde de Cu. On ajoute de l'éther dans le mélange refroidi, puis on filtre et on lave à l'éther sur filtre : on termine par une reprise dans un mortier avec le même solvant.

Les cristaux obtenus forment des lamelles semblant limi-

tées par des arcs de cercle et dont la solution dans l'acide sulfurique est rouge un peu brunâtre.

Analyse. — Subst. : 0,2014 g. ; azote : 12,2 cm³ humide à 19° sous 752,7 mm. ; trouvé : N o/o : 6,67. Calculé pour C²²H¹⁵N²OCl²Cu^{1/2} ; N o/o : 6,6.

L'orthotoluidine réagit également comme les autres amines ; le produit obtenu, dont la forme cristalline est semblable à celle du dérivé obtenu avec la paratoluidine donne une solution dans l'acide sulfurique dont la couleur se rapproche de celle du dérivé dianiliné.

**RÉACTION DE LA PHÉNYLIMINO-1-NAPHTOQUINONE-1.2.
SUR LA PARATOLUIDINE : DI(P.TOLYLIMINO)-1.4-HYDROXY-2-
NAPHTOQUINONE**

On utilise de la phénylimino-1 naphtoquinone-1-2., qui vient d'être préparée par oxydation du phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène (2) et qui a été pressée rapidement. On en introduit peu à peu 50 g. dans un vase muni d'un agitateur, tournant, et contenant 30 g. de paratoluidine et 30 cm³ d'acétome ; on continue l'agitation de façon que l'opération dure 3 heures en tout.

Le produit est ensuite filtré et lavé avec un peu d'éther ordinaire, puis il est encore traité 2 fois par l'éther de pétrole bouillant (de point d'ébullition 40 à 50°) de façon à éliminer complètement la paratoluidine. On constate l'absence de celle-ci en effectuant un entraînement à la vapeur sur 2 g. de produit ; les eaux d'entraînement étant extraites à l'éther, il ne reste aucun résidu quand on évapore celui-ci.

On fait recristalliser 5 g. du produit en le dissolvant dans de l'alcool méthylique bouillant, puis en évaporant partiellement celui-ci dans le vide à froid. On obtient ainsi des prismes bruns qui fondent vers 240°, et donnent une solution violette dans l'acide sulfurique concentré. Ils sont com-

plètement insolubles dans l'eau et les alcalis dilués. L'analyse donne les résultats suivants :

Analyse I. — Subst. : 0,1953 ; CO_2 : 0,5869. — *II.* Subst. : 0,1923 ; azote : 13,6 cm^3 humide à 19° et 755,3 mm ; d'où trouvé : 0/0 ; C : 81,96 ; N : 8,03. Calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{20}\text{N}^2\text{O}$: C : 81,82 ; N : 7,95. Calculé pour $\text{C}^{23}\text{H}^{18}\text{N}^2\text{O}$: C : 81,66 ; N : 8,3.

Ces chiffres indiquent que l'on a probablement affaire au produit en C^{24} sans qu'on puisse affirmer formellement que ce n'est pas à celui en C^{23} . Les essais suivants permettent de lever l'incertitude :

A 0,7 g. du corps pulvérisé, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré, il se fait une solution rouge qui cristallise rapidement : on étend d'eau et on filtre. Les eaux neutralisées par la soude sont épuisées par l'éther ; on obtient de la paratoluidine dont le point de fusion 41°5 est identique à celui de la paratoluidine ayant servi à la préparation.

Une autre opération d'hydrolyse par l'acide a été effectuée de la même manière sur 3 g du produit non recristallisé, mais bien cristallisé, relavé à l'éther et à l'éther de pétrole. Un essai préalable, effectué comme plus haut, a montré qu'il ne contenait plus de paratoluidine. L'hydrolyse donne de la paratoluidine de point de fusion 39°, dont le dérivé acétylé recristallisé dans l'eau fond à 146°5 (corrigé).

Après le traitement par l'acide, il reste sur le filtre un produit que l'on dissout dans la soude caustique très étendue, on filtre la solution obtenue et on la précipite par l'acide chlorhydrique. On filtre de nouveau et on lave à fond avec de l'eau acide ; on obtient ainsi un corps rouge vif, qui est comme nous allons voir de la para-tolylamino-4-oxy-2-naphtoquinone-1.4. Ce produit est hydrolysé par une méthode calquée sur celle de Zincke (3). On le mélange à 100 cm^3 d'alcool et 10 cm^3 d'acide sulfurique concentré. On chauffe 4 heures à l'ébullition puis après avoir distillé la majeure partie de l'alcool on verse dans un grand excès

d'eau. Après neutralisation avec de la soude, on épuise à l'éther. La solution étherée donne par évaporation de la paratoluidine, dont le dérivé acétylé fond à 146° (corrigé).

Nous avons ensuite examiné les produits se trouvant dans les eaux-mères de la préparation afin de caractériser la présence de l'aniline éliminée et de déterminer la nature du leuco formé (voir p. 51).

On entraîne ces eaux-mères à la vapeur d'eau. Les eaux d'entraînement sont épuisées à l'éther. Le produit recueilli après évaporation de l'éther est distillé : après le passage de l'eau, on recueille les premières portions, elles ne cristallisent que dans la glace. On y caractérise l'aniline par le procédé Rosen-thiel (67). On a vérifié que la paratoluidine ayant servi à la préparation ne donnait rien par la même épreuve.

Le produit restant après l'entraînement à la vapeur d'eau est repris plusieurs fois par la soude très étendue dans un mortier. La solution ainsi obtenue est filtrée et neutralisée par l'acide chlorhydrique. On filtre et recristallise le précipité dans l'acide acétique. On obtient ainsi des cristaux qui fondent à 148°5-149°5 et qui par oxydation en milieu peu alcalin avec de l'eau de Javel donnent un précipité vert caractéristique d'arylimino-1-naphtoquinone-1.2 (2). Ils sont donc constitués par du phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène légèrement impur (point de fusion du produit pur 155°-156°) et non pas du paratolylamino-1-hydroxy-2-naphtalène, qui fond à 138°-139°. Nous avons donné la formule de cette réaction à la page 51 (schéma 2°).

RÉACTION DE LA PARATOLUIDINE SUR LA DI-(PHÉNYLIMINO)-1.4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1.4. : PARA-TOLYLLIMINO-1-PHÉNYLIMINO-4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1.4.

On mélange à froid les solutions de 5 g. de di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. dans 40 cm³ de

chloroforme et de 15 g. de paratoluidine dans 30 cm³ du même solvant. On laisse 1/2 heure en contact et on évapore le chloroforme au bain-marie, le produit restant est repris par de l'éther de pétrole bouillant (de point d'ébullition 40°-60°) : on filtre et on épuise 2 nouvelles fois ; l'éther de pétrole du dernier épuisement ne laisse rien par évaporation. Le résidu de ces épuisements est constitué par des cristaux foncés dont la solution sulfurique est de couleur violet-rouge.

On hydrolyse une partie de ce produit comme il a été dit (p. 73) : l'évaporation de l'éther d'épuisement donne de la paratoluidine (point de fusion 42°-43°).

L'arylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. obtenue par cette hydrolyse, est un très beau corps rouge. On le lave à l'eau légèrement acide puis on l'hydrolyse au reflux pendant 1 h. 1/2 avec un mélange de 30 cm³ d'alcool et de 3 cm³ d'acide sulfurique. On ajoute ensuite de l'eau, de la soude caustique puis on filtre et on épuise la solution par de l'éther qui reste coloré. On décante celui-ci et on l'agite avec de l'eau acidulée : la base entre en dissolution dans l'eau, tandis que le colorant reste dans l'éther. Par alcalinisation de la solution aqueuse obtenue, au moyen de soude, puis épuisement de l'éther, décantation et évaporation de celui-ci on obtient une huile, incristallisable dans la glace, dont on prépare le dérivé acétylé à l'aide de l'anhydride acétique. Ce dérivé recristallisé dans l'eau, fond à 108-109°. On avait donc affaire à de l'aniline et le produit primitif avait certainement la constitution VII.

ACTION DE L'ANILINE SUR LE CORPS PRÉCÉDENT :

DIPHÉNYLIMINO-1.4. HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1.4.

A 2 g. du produit obtenu dans l'opération précédente dissous dans 125 cm³ de chloroforme on ajoute 10 cm³ d'aniline. La nuance de la solution sulfurique d'une goutte du mélange change immédiatement en passant du rouge-

violet au rouge-brun. On évapore le chloroforme au bain-marie, et on épuise 3 fois le résidu par un mélange d'éther et d'éther de pétrole (de point d'ébullition 40-60°). L'éther du troisième lavage, évaporé, ne laisse aucun résidu.

Le produit restant a tous les caractères du produit symétrique contenant des restes phénylimino dans les 2 positions 1 et 4. Son hydrolyse à froid donne une huile, incristallisable dans la glace, même après amorçage avec un germe de paratoluidine. Le dérivé acétylé donne, brut, un point de fusion de 105°5, après une cristallisation dans l'eau; ce point de fusion s'élève à 107°-108° et après deux recristallisations à 108°-109°; la faible quantité de produit obtenue ne nous a pas permis de continuer les recristallisations. Mais il est net que l'on a affaire à de l'aniline et que par conséquent le produit obtenu contient en majorité le produit symétrique diphényliminé.

ACTION DE L'ANILINE SUR LA DI(PARA-TOLYLIMINO)-1.4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1.4.

On ajoute 5 cm³ d'aniline à 0,7 g. de di(paratolylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4, dissous dans 60 cm³ de chloroforme. Après 6 heures de repos à la température ordinaire, on évapore le chloroforme, puis on redissout le résidu dans l'éther ordinaire et on ajoute de l'éther de pétrole qui précipite le corps cherché que l'on fait recristalliser par dissolution dans l'alcool méthylique et évaporation partielle dans le vide. Les cristaux bruns obtenus sont lavés à l'éther de pétrole. Leur solution dans l'acide sulfurique est violet-rouge. On les hydrolyse à froid par l'acide chlorhydrique selon le procédé, que nous avons déjà souvent employé. On obtient finalement une petite quantité d'huile incristallisable dont le dérivé acétylé fond à 102°. Nous disposions d'une trop petite quantité de ce produit pour pouvoir le faire recristalliser. Son faible point de fusion permet cependant d'affirmer que

le groupe paratoluidine situé en position 1 a été remplacé en grande partie par le groupe anilino et que le produit final contient beaucoup du dérivé *V ter* (p. 51), qui est isomère de celui décrit page 74.

ACTION DE LA PARA-AMINODIPHÉNYLAMINE SUR LA DI(PHÉNYLIMINO)-1.4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1.4. : (PHÉNYLAMINO-4'-PHÉNYL)IMINO-1-PHÉNYLIMINO-4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1.4.

On mélange les deux solutions bouillantes et filtrées de 13 g. de di(phénylimino)-1.4.hydroxy-2-naphtoquinone dans 250 cm³ de xylène et de 7,5 g. d'aminodiphénylamine distillée dans 25 cm³ du même solvant. On laisse refroidir, les cristaux formés se prennent en masse, on les filtre ; après 2 jours de repos les eaux-mères laissent encore déposer une petite portion du produit.

On lave le précipité à l'alcool méthylique, puis on le sèche à l'étuve à 100°. On obtient ainsi 15,7 g. de produit brut bien cristallisé, soit un rendement de 94,5 o/o par rapport à la di(phénylimino)-hydroxy-naphtoquinone. Nous avons recherché dans les eaux-mères l'aniline déplacée. Pour cela nous avons distillé le xylène, qui entraîne l'aniline, comme nous allons le voir. En effet il suffit d'épuiser le distillat avec de l'eau chlorhydrique puis après décantation, d'alcaliniser la solution aqueuse et de l'épuiser à l'éther pour avoir de l'aniline par évaporation de ce solvant. Son dérivé acétylé recristallisé fond à 113°,5-114°.

Le produit brut obtenu est recristallisé dans le xylène : on obtient ainsi de belles aiguilles brunes donnant une solution sulfurique orangée. Elles sont insolubles dans l'alcool méthylique à froid, peu soluble à chaud en vert. Si à la suspension dans l'alcool on ajoute très peu d'acide chlorhydrique, on obtient une solution bleue qui très rapidement devient jaune. Le produit examiné est, comme les autres corps de la

même série, très soluble dans l'alcool contenant un peu de soude. On peut l'hydrolyser, comme ses homologues, par l'acide chlorhydrique concentré ; on obtient ainsi de la phénylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. rouge et soluble dans les alcalis caustiques très diluées.

Analyses I. — Subst. : 0,2141 ; CO_2 : 0,6374 ; H_2O : 0,1018. — II. Dosage d'azote (Kjeldahl). Subst. : 0,2055 ; acide N/10 : 14,35 cm^3 ; trouvé : 0/0 ; C : 81,2 ; H : 5,3 ; N : 9,8. Calculé pour $\text{C}^{28}\text{H}^{21}\text{N}^3\text{O}$; C : 81,0 ; H : 5,1 ; N : 10,1.

En remplaçant dans la réaction étudiée la di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. par la di-(paratolylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. on obtient un produit d'aspect identique que nous n'avons pas analysé, mais qui est certainement la (phénylamino-4'-phénylimino)-1-hydroxy-2-tolylimino-4-naphtoquinone.

ACTION DE L'IMINO-1-HYDROXY-2-PHÉNYLIMINO-4-NAPHTOQUINONE-1.4. SUR L'AMINO-4-DIPHÉNYLAMINE : (PHÉNYLAMINO-4'-PHÉNYL)-IMINO-1-HYDROXY-2-PHÉNYLIMINO-4-NAPHTOQUINONE-1.4.

On chauffe à l'ébullition, pendant 12 heures environ, 25 parties d'imino-1-hydroxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4. (66) et 37 parties d'amino-4-diphénylamine dissous dans 500 cm^3 de xylène. Après refroidissement et repos de plusieurs heures on obtient un précipité qui est essoré, lavé à l'alcool méthylique, puis à la soude étendue pour éliminer l'excès de l'imine primitive. Par recristallisation dans le xylène bouillant, on obtient des cristaux bruns, identiques à ceux obtenus dans la préparation précédente.

Analyse. — (Kjeldahl). Subst. : 0,2445 ; acide N/10 : 17,3 cm^3 ; trouvé 0/0 : N : 9,9. Calculé pour $\text{C}^{28}\text{H}^{21}\text{N}^3\text{O}$: N : 10,1.

ACTION DU PHÉNYLAMINO-1-HYDROXY-2-NAPHTALÈNE SUR LA
PARANITRANILINE EN PRÉSENCE D'AIR ET D'HYDRATE D'OXYDE
DE CUIVRE : DÉRIVÉ CUIVRIQUE DE LA PHÉNYLAMINO-1-
HYDROXY-2-(NITRO 4'-PHÉNYLAMINO)-4-NAPHTOQUINONE-1.4.

On agite vivement en présence d'air, 50 g. de phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène, 250 g. de paranitraniline et 20 g. de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mélangés à 625 cm³ de pyridine. On filtre après une dizaine d'heures et on lave le produit en le broyant au mortier, avec de l'alcool. On obtient ainsi 73 g. de produit débarrassé de paranitraniline.

Pour le refaire cristalliser on en dissout 6 g. dans 70 cm³ de pyridine, puis on fait bouillir, on filtre à l'ébullition et on ajoute 20 cm³ d'eau chaude. On filtre le précipité obtenu, on le lave à l'alcool et à l'eau ammoniacale. On obtient ainsi de belles aiguilles jaunes donnant une solution sulfurique jaune orangé. Elles sont insolubles dans l'alcool, mais solubles en ajoutant une goutte de HCl. L'hydrolyse par HCl donne un produit rouge, soluble en jaune dans l'acide sulfurique.

Analyses I. — Subst. : 0,1657; CO_2 : 0,3994; H_2O : 0,0572. — II. Subst. : 0,1860; azote : 16,4 cm³; humide à 745 mm. et 21°. — III. Subst. : 0,2178; azote : 20,9 cm³; humide à 753 mm. et 24°. — IV. Subst. : 0,1408; CuO : 0,0133; trouvé : 0/0; C : 65,73; H : 3,8; N : 9,85, 10,69; Cu : 7,55. Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{14}\text{O}^3\text{N}^3\text{Cu}^{1/2}$: C : 66,0; H : 3,5; N : 10,5; Cu : 7,95. Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{13}\text{O}^3\text{N}^4\text{Cu}^{1/2}$: C : 59,3; H : 2,9; N : 12,6; Cu : 7,1.

ACTION DU PHÉNYLAMINO-1-HYDROXY-2-NAPHTALÈNE SUR L'ORTHONITRANILINE EN PRÉSENCE DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ET D'AIR : DÉRIVÉ CUIVRIQUE DU PHÉNYLAMINO-1-HYDROXY-2-(NITRO-2'-PHÉNYLAMINO)-4-NAPHTOQUINONE-1.4.

On agite une dizaine d'heures au contact de l'air un mélange de 25 g. de phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène, 125 g. d'orthonitraniline, 550 cm³ d'alcool et 4 g. de

$\text{Cu}(\text{OH})_2$. On obtient un précipité cristallin qui est filtré et lavé à l'alcool, au mortier. On obtient ainsi 25 g. de produit.

On en fait cristalliser 5 g. dans 40 cm³ de pyridine bouillante à laquelle on ajoute 20 cm³ d'eau. On obtient de belles touffes qui sont lavées à l'alcool, puis à l'eau ammoniacale et enfin à l'eau. On sèche à l'étuve à 100°.

Le produit obtenu est insoluble dans l'eau, l'alcool. Il se dissout en jaune orangé dans l'acide sulfurique concentré.

Analyses I. — Subst. : 0,2537 ; CO_2 : 0,6152 ; H_2O : 0,0913. — II. Subst. : 0,1899 ; CO_2 : 0,4635 ; H_2O : 0,0699. — III. Subst. : 0,1891 ; azote : 17 cm³ humide à 22° sous 761,4 mm ; trouvé o/o : C : 66,13 ; 66,52 ; H : 3,99 ; 4,08 ; N : 10,2. Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{14}\text{O}^3\text{N}^3\text{Cu}^{1/2}$: C : 66,0 ; H : 3,5 ; N : 10,5.

On a donc affaire au phénylimino-1 (nitro-2'-phénylimino)-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1-4 de formule VIII *bis* ; le reste phénylimino de la position 1 n'a pas été remplacé.

ACTION DU PHÉNYLAMINO-1-HYDROXY-2-NAPHTALÈNE SULFONATE-4 DE SODIUM SUR L'ANILINE : DI-PHÉNYLIMINO)-1-4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE.

On dissout 40 g. d'acide phénylamino 1-hydroxy-2-naphtalène sulfonique-4 (2) dans 1500 cm³ d'eau et une quantité de carbonate de sodium telle que le liquide soit légèrement alcalin. Dans cette solution violemment agitée au contact de l'air on ajoute 20 parties d'aniline. Il se forme un précipité cristallin rouge-brun, qui est filtré lorsque sa quantité n'augmente plus. On le fait recristalliser dans le xylène. Il est identique au produit obtenu par l'action de la phénylimino-1-naphtoquinone-1.2. sur l'aniline (2).

Analyse. — Dosage azote (Kjeldahl). Subst. : 0,2033 ; acide N/10 : 12,04 cm³ ; trouvé : N o/o = 8,3. Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{16}\text{ON}^2$: N o/o : 8,6.

La réaction a été également effectuée avec succès en rem-

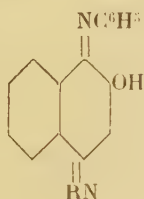
plaçant l'aniline par la parachloraniline, la paraphénylène-diamine, la diméthyl-paraphénylène diamine.

PRÉPARATION DE LA PHÉNYLIMINO-1-PARATOLYLIMINO-4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1.4. A PARTIR DU PHÉNYLAMINO-1-HYDROXY-2-NAPHTALÈNE-SULFONATE-4 DE SODIUM ET DE LA PARATOLUIDINE.

On dissout 5 g. d'acide phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène sulfonique-4 dans 200 parties d'eau et une quantité de carbonate de sodium telle que le liquide soit légèrement alcalin. On ajoute 1,5 g. de paratoluidine et on agite violemment au contact de l'air. Il se forme un précipité cristallin rouge-brun qui, au bout d'une dizaine d'heures n'augmente plus sensiblement ; il est essoré et cristallisé dans le xylène. Son aspect et la couleur de sa solution sulfurique se rapprochent beaucoup des mêmes caractères obtenus avec le produit dont la préparation est indiquée page 76.

La constitution des produits préparés à partir de l'acide phénylamino-1-hydroxy-2-naphtaline sulfonique-4 est ainsi démontrée par l'analyse et par leur identité avec ceux obtenus dans les préparations décrites précédemment.

Nous donnons ci-dessous le tableau des propriétés d'un certain nombre de corps nouveaux obtenus à partir du phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène sulfonate-4 de sodium et des amines NH^2R ; ils ont la formule générale suivante :



Amine réagissante (NH ² R)	Couleur du produit sec	Couleur de la solution sulfurique	Arylimino-4 hydroxy-2 naphtoquinone-1.4 provenant de l'hydrolyse	
			Couleur du produit	Couleur de la solution sulfurique
P-toluidine	brun-rouge	violet-rouge	rouge- jaunâtre Orangé vif	jaune
O-toluidine	brune	brun-rouge		jaune
<i>p</i> -chloranilice	brune	rouge- brunâtre		jaune
diméthylpara- phénylène diamine	violet-foncé	orangé- brunâtre		jaune

Comme les autres produits de la même série, ces nouveaux corps sont tous insolubles dans l'eau et dans l'eau froide contenant une petite quantité de soude caustique, ils sont peu solubles dans l'alcool, mais la solubilité dans ce solvant augmente par addition d'une très petite quantité de soude caustique.

Nous avons également préparé le dérivé symétrique contenant deux restes paratolyl, par l'action de l'acide paratolyl-amino-1-hydroxy-2-naphtalène-sulfonique-4 sur la paratoluidine, il est identique à celui déjà préparé (p. 72).

Les corps que nous venons d'étudier, ainsi que leurs dérivés cuivriques, donnent des solutions sulfuriques dont la couleur varie beaucoup avec les groupes arylamino qu'ils contiennent ; cette propriété permet souvent de les caractériser. Ainsi le dérivé symétrique phénylé donne une solution sulfurique rouge orangé, le dérivé paratotyliné en 1 et phénylé en 4 donne une teinte rouge violacé et le dérivé symétrique paratotyliné une teinte violette. Le cuivre, introduit dans ces composés, produit un effet hypsochrome

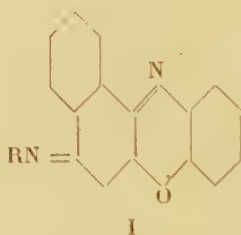
net; ainsi dans le dérivé symétrique précédent de la paratoluidine, il fait passer la nuance du violet au rouge.

Comme cela a été déjà montré (2) sur le premier terme, il est facile de préparer les dérivés cuivriques, à partir des quinones libres; il suffit, par exemple, de dissoudre le dérivé symétrique de la paratoluidine dans l'alcool méthylique et d'ajouter de l'eau céleste pour obtenir un précipité du dérivé cuivrique, bien cristallisé, en feuillets caractéristiques. Sa trace sulfurique est identique à celle du même produit obtenu directement par le procédé décrit précédemment.

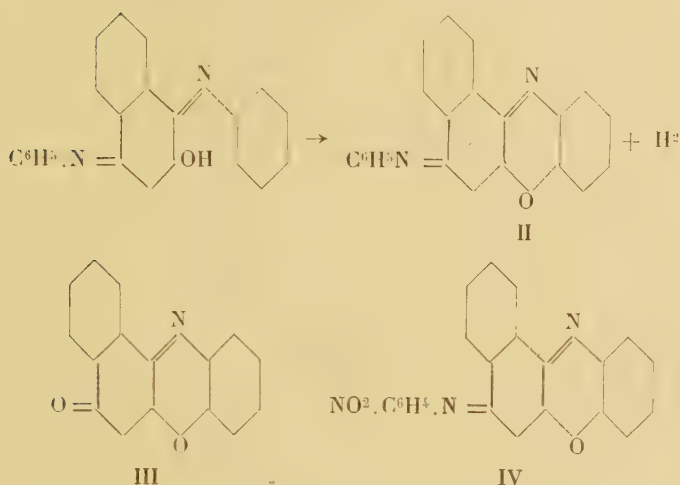
CHAPITRE III

PRÉPARATION D'OXAZINES PAR CYCLISATION DES DIARYLIMINO-1.4. HYDROXY-2-NAPHTOQUINONES-1.4.

Nous avons constaté que la cyclisation des diarylimino-1.4. hydroxy-2-naphtoquinones-1.4. donne une méthode générale de préparation des oxazines de formule I dans laquelle R représente un reste aryl et dont le noyau de droite peut être un noyau aromatique quelconque substitué ou non.



La plus simple des quinones ainsi utilisées comme matière première : la diphenylimino 1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. ou son dérivé cuivrique, chauffée dans la nitrobenzine, fournit par refroidissement une belle cristallisation jaune. Le corps ainsi obtenu, recristallisé a une composition correspondant à la formule $C^{22}H^{13}N^2O$. Il est identique à la phénylimino 6 naphthophénoxazine qui a déjà été préparée par Goldstein et Semelitsch. La réaction peut s'écrire :

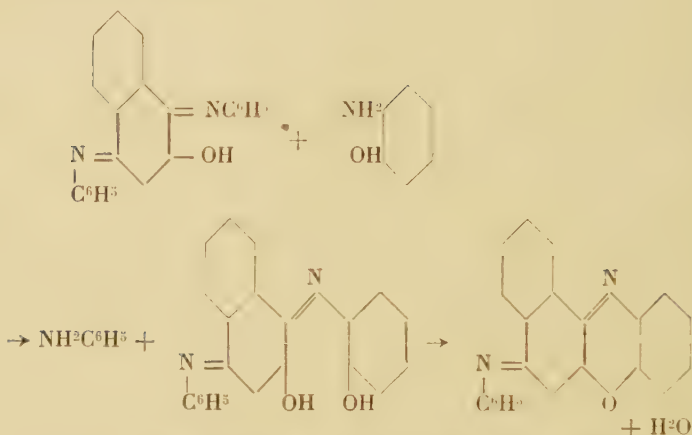


Ce corps est extrêmement stable, il fond à 215° et il se sublime sans décomposition. A l'inverse de sa matière première, il n'est pas hydrolysé par les acides froids, mais l'acide chlorhydrique bouillant le transforme peu à peu en produit III déjà préparé par Kerhmann (23) sous le nom de naphthophénoxazone et que nous pouvons appeler oxo-6-naphthophénoxazine.

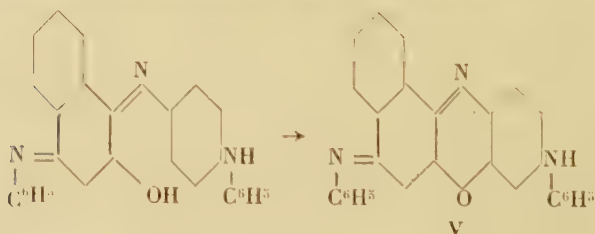
Réduit par le zinc en milieu alcoolique-acétique, il donne un produit légèrement coloré en jaune dont les solutions sont très fluorescentes ; ce produit redonne le produit primitif par simple réoxydation à l'air.

On obtient le même corps II avec de meilleurs rendements et à plus basse température, en traitant la même diphenyl-imino-1.4. hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. par l'orthoaminophénol en solution pyridique. Il résulte de l'étude faite au chapitre précédent que dans ce cas il y a substitution du $=NC^6H^5$ de la position 1 par le reste $=NC^6H^4-OH(o)$ en même temps qu'il y a formation d'aniline ; la cyclisation ultérieure est rendue très facile par la présence d'un OH dans chacun des noyaux en position ortho de l'azote.

La réaction s'écrit :



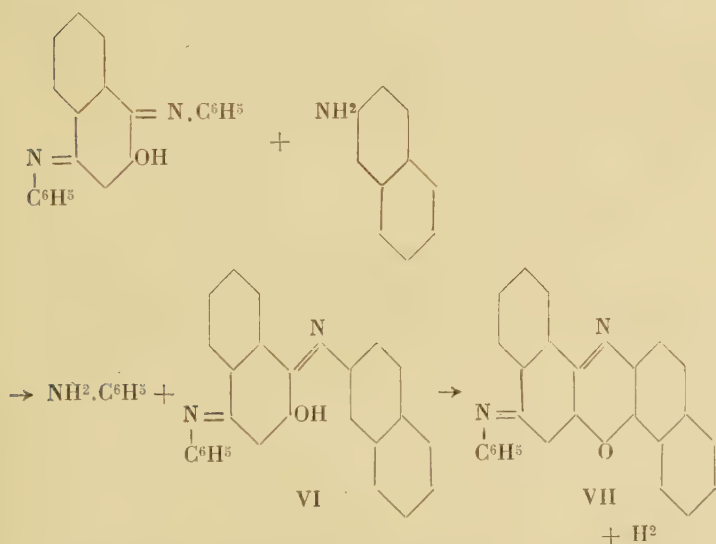
Nous avons effectué la cyclisation de quelques autres di-(arylimino)-1-4 hydroxy-2-naphtoquinones-1.4. Le dérivé cuivrique de la phénylimino-1-(nitro-4'-phénylimino)-4-hydroxy-2-naphtoquinone (voir page 79) donne la nitro-4'-phénylimino-6-naphthophé-noxazine (IV). L'isomère ortho fournit un produit analogue qui n'a pas été examiné à fond. La (phénylamino-4'-phénylimino)-1-phénylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4., dont nous avons indiqué page 77 le mode de préparation, donne la phénylamino-3-phénylimino-6-naphthophénoxazine suivant le schéma ci-dessous :



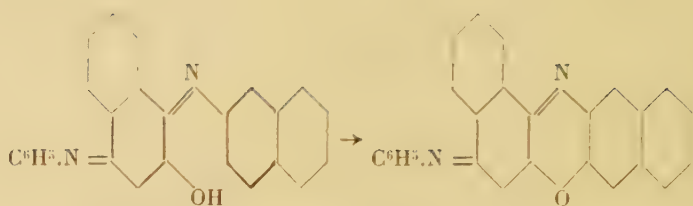
La cyclisation de certaines diarylimino-hydroxy-naphtoquinones est quelquefois si rapide qu'il est difficile de les isoler ; lorsqu'on cherche à les préparer on obtient les oxa-

zines correspondantes. Il en est ainsi lorsque l'aryl de la position 1 est un groupe naphtyl.

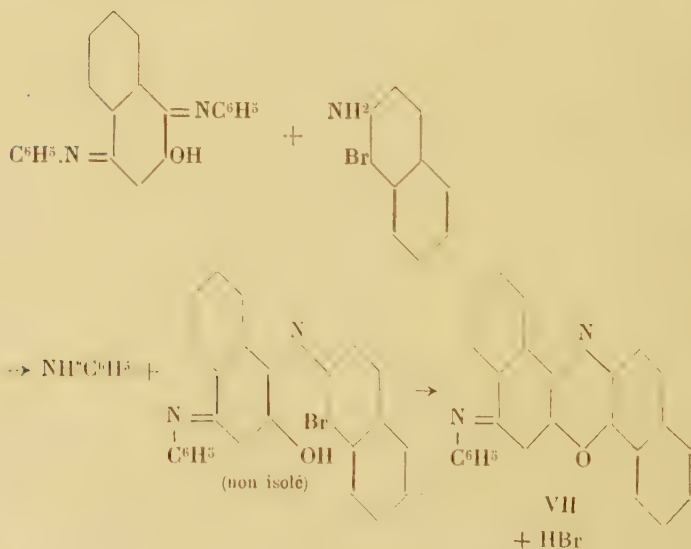
Par exemple si l'on essaie d'obtenir la naphtyl-2'-imino-1-hydroxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4. (VI) par l'action de la β -naphtylamine, sur la di-(phénylimino)-1.4. hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. on obtient la phénylimino-8-dinaphtoxazine dissymétrique VII. L'équilibre de la réaction de remplacement du groupe aryl en position 1 est alors rompu par suite de la cyclisation du dérivé naphtyliminé. Il n'est pas nécessaire d'opérer avec un gros excès de naphtylamine pour obtenir une transformation complète de la quinone initiale en produit cyclisé, à condition naturellement, d'oxyder le mélange réactionnel pour compenser l'influence réductrice de la cyclisation. La réaction s'écrit :



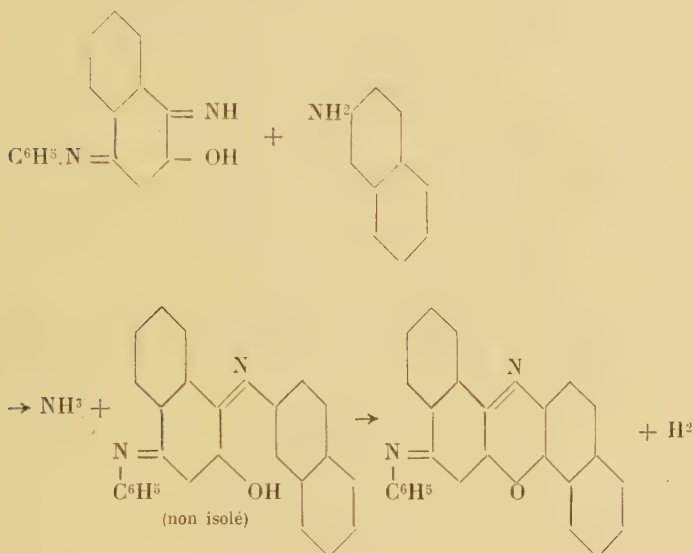
L'analyse du corps obtenu confirme sa formule brute. La seule incertitude dans la constitution de ce corps est le sens de la cyclisation ; celle-ci aurait pu se produire également selon le schéma suivant :



Cette éventualité est extrêmement peu probable. On sait, en effet, que dans la naphthaline, l'atome d'hydrogène placé en α est toujours plus réactif que celui placé en β et que cette propriété s'affirme particulièrement dans les dérivés de la β -naphtylamine. Nous avons cependant confirmé directement que la cyclisation s'était bien produite en position 1, en condensant la di-(phénylimino)-1,4-hydroxy-2-naphthoquinone-1,4. avec la brome-1-naphylamine-2. On obtient le même corps que dans la réaction précédente, dont la constitution est fixée avec certitude par l'équation de formation, indiquée ci-dessous :

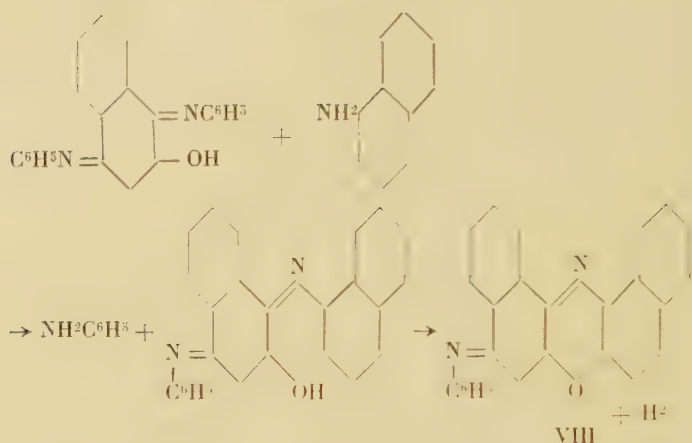


Un autre mode de préparation de ce corps consiste à traiter l'imino-1-phénylimino-4-oxy-2-naphtoquinone-1.4. par la β -naphtylamine : il y a départ d'ammoniaque et cyclisation selon le schéma suivant :

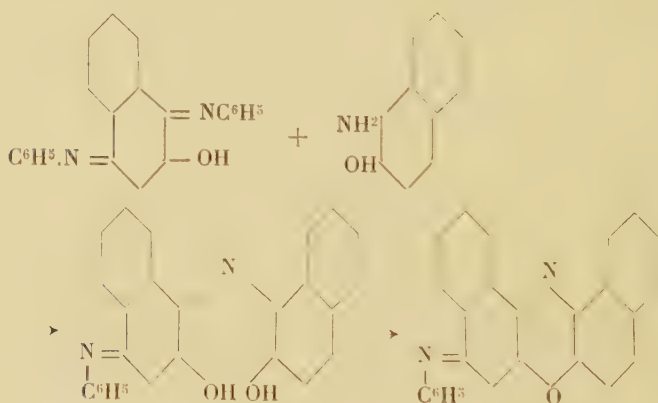


La réaction se fait très bien, cependant elle nécessite une température plus élevée que lorsque la quinone initiale est phénylée à l'azote.

De façon analogue on peut aussi obtenir la phényl-imino-dinaphtoxazine symétrique par l'action de la di-(phényl-imino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. sur l' α -naphtylamine. Dans ce cas, il n'y a aucune incertitude sur le sens de la cyclisation ; la réaction s'écrit :



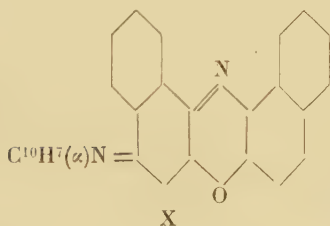
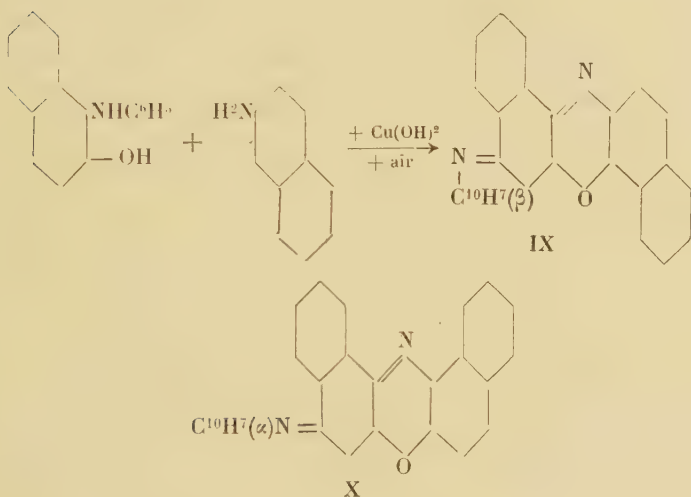
On obtient le même corps en remplaçant la naphtylamine par l'amino-1-naphtol-2 :



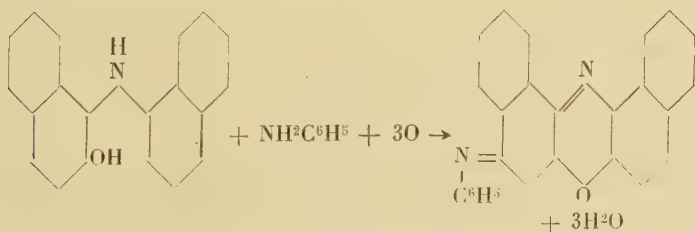
Il peut aussi être préparé à partir de l'imino-1-phényl-imino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4., comme il a été indiqué pour le corps dissymétrique, en remplaçant naturellement la β -naphtylamine par son isomère α .

Si l'on essaye de préparer les dérivés cuivriques des

di-(naphtylimino)-1.4- hydroxy-2-naphtoquinones-1.4. en oxydant par l'air le phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène en présence des naphtylamines α ou β et d'hydrate d'oxyde de cuivre, selon le procédé indiqué au chapitre II, on n'obtient pas non plus ces corps, mais les oxazines IX et X provenant de leur cyclisation ; avec la β -naphtylamine on a la réaction suivante :

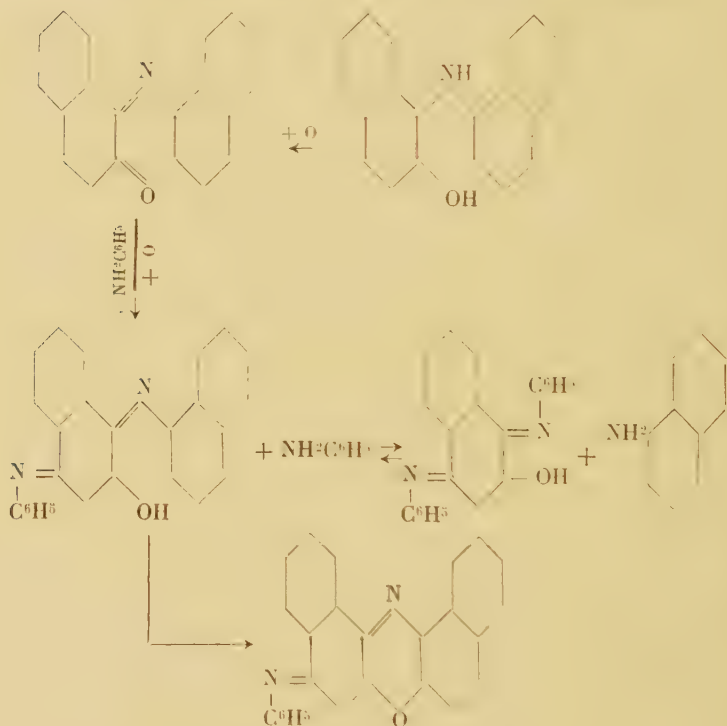


Comme on l'a déjà signalé page 54, la même réaction effectuée sur un mélange de naphtyl-1'-amino-1-hydroxy-2-naphtalène et d'aniline donne lieu à une cyclisation selon la formule :



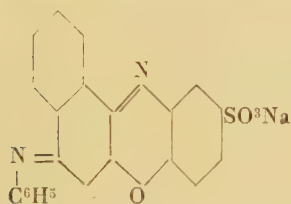
Il n'y a pas substitution du groupe naphtylamino 1 par l'aniline, car l'équilibre entre les diarylimino-naphtoquinones possibles, est détruit au profit du dérivé naphtyliminé en position 1 par suite de sa cyclisation et on ne peut pas constater la formation du dérivé phényliminé en position 1.

Le schéma suivant permet de comprendre cette réaction :

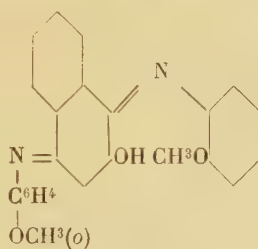


Comme nous l'avons vu par les équations des pages précédentes la formation des oxazines par la cyclisation des diarylimino-oxynaphtoquinones provoque une réduction simultanée. On a donc souvent avantage à faire agir l'oxygène ou un oxydant pour contrebalancer cette action, afin d'augmenter les rendements. L'oxydation est inutile lorsqu'il

existe un substituant en ortho dans le groupe arylimino de la position 1 et que ce substituant est susceptible d'être éliminé pendant la cyclisation. Nous avons déjà donné quelques exemples d'une telle réaction dans l'étude de l'action de la brome-1-naphtylamine-2, de l'amino-1-naphtol-2 ou de l'orthoaminophénol sur la di(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. Un autre exemple est la condensation de l'amino-2-phénol-1-sulfonate-4 de sodium sur le même corps qui fournit un corps cristallisé, le phénylimino-6-naphtophénoxazine sulfonate-2 de sodium de formule XI.



XI

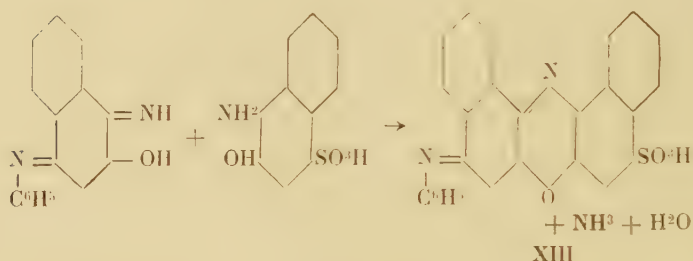


XII

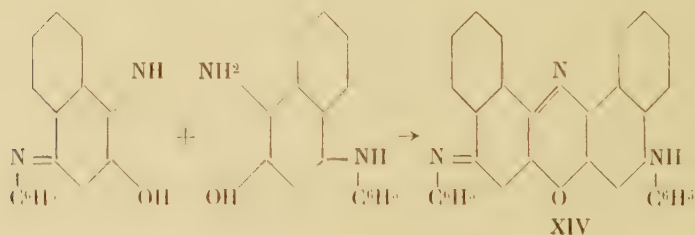
Dans la cyclisation du dérivé cuivrique du di(méthoxy-2' phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4 (XII) qui se fait facilement, il est probable que le groupe OCH_3 situé en ortho de l'azote sur le phényl en position 1, a été éliminé et que l'on obtient la méthoxy-2'-phénylimino-6-naphtophénoxazine. Cependant les résultats analytiques que nous avons obtenus ne permettent pas une affirmation certaine pour cette constitution; il y aurait lieu de reprendre les analyses sur des produits purifiés plus complètement.

Comme nous l'avons vu au chapitre II le groupe NH de l'imino-1-phénylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. est plus difficile à remplacer que le groupe phénylimino de la di(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4 lorsqu'on fait réagir une amine sur ces produits. Nous avons cependant observé page 89 que cette réaction peut servir à la préparation de certaines oxazines et en particulier des

phénylimino-8 dinaphtoxazines. La substitution et la cyclisation se font encore mieux quand dans l'amine réagissante il existe un groupe éliminable placé en ortho du NH^2 . Ainsi par la réaction de l'imine précédente, non substitué en position 1, sur l'acide amino-1-naphtol-2-sulfonique-4, on obtient l'acide phénylimino-8-dinaphtoxazine-sulfonique-5 symétrique suivant l'équation :

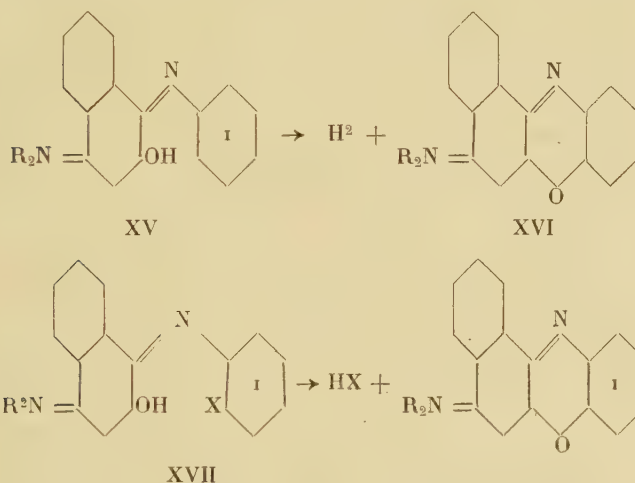


Les réactions de substitution et de cyclisation se produisent encore plus aisément lorsqu'il existe une autre substitution électropositive en para du NH^2 . Ainsi par la réaction de l'imino-1-hydroxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4. avec son produit de réduction l'amino-1-hydroxy-2-phénylamino-4-naphtalène (66), on obtient avec une extrême facilité le phénylamino-5-phénylimino-8-dinaphtoxazine XIV selon l'équation :



Conclusions.

La méthode que nous venons d'étudier nous permet en principe, de préparer une oxazine du type XVI dans laquelle le noyau 1 représente un reste arylène quelconque et R_2 un reste aryl également quelconque. Il suffit de préparer d'après les indications du chapitre II le corps XV ou le corps XVII et de le cycliser. Dans le corps XVII, X représente un groupe éliminable lors de la cyclisation.



La matière première, la diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4 peut être produite préalablement ou dans la réaction même.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PHÉNYLIMINO-6-NAPHTOPHÉNOXAZINE II

a) Préparation par cyclisation du di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4.

On fait barboter un courant d'air dans un mélange, chauffé à 170° , contenant 2 g. de di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4., 20 cm³ de nitrobenzine et 0,3 g. de chlorhydrate d'ammoniaque. On arrête l'opération après 1 h. 30 de chauffage et on ajoute un excès d'alcool; on refroidit dans la glace. Il se sépare rapidement de longues aiguilles jaunes. Après lavage à l'alcool, elles peuvent être recristallisées dans ce solvant, le nitrobenzène ou le toluène. Pour l'analyse on les recristallise 2 fois dans ce dernier solvant.

On obtient ainsi de longues aiguilles jaunes insolubles dans l'eau, extrêmement peu solubles dans l'alcool, mais solubles dans le xylène, le toluène et le benzène bouillants. La solution sulfurique est noir violacé. Le produit est soluble en orangé dans l'alcool chlorhydrique; les sels obtenus avec les acides minéraux sont dissociés par l'eau, mais en présence d'un excès d'acide, ils sont stables et donnent des solutions jaunes.

Analyses I. — Subst. : 0,2188; CO² : 0,6618; H²O : 0,0868. — II. Subst. : 0,4067; CO² : 1,2278; H²O : 0,1634. — III. Subst. 0,2032; azote : 16,4 cm³ humide à 23° et 759 mm. : trouvé 0/0 : C : 82,5, 82,3; H : 4,4; 4,5; N : 9,05. Calculé pour C²²H¹⁴N²O; C : 82,0; H : 4,34; N : 8,7.

b) Préparation par cyclisation du dérivé cuivrique de la di-(phénylimino)1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube permettant un barbotage d'air, on introduit un mélange contenant 50 g. du dérivé cuivrique avec 10 g. de chlorhydrate d'ammoniaque et 200 cm³ de nitrobenzine. On chauffe à 170° environ, pendant une heure, en faisant passer de l'air. On filtre le lendemain et on lave à l'alcool, puis à l'eau chaude. On reprend ensuite par l'eau acétique bouillante, puis par l'eau chlorhydrique bouillante. On lave de nouveau à l'alcool dans un mortier. Il reste 15 g. d'un pro-

duit assez pur, facile à recristalliser dans les solvants indiqués plus haut en a).

c) *Réaction de l'orthoaminophénol et du dérivé cuivrique de la di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4.*

La réaction de la di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. avec l'orthoaminophénol se fait très rapidement en milieu d'alcool méthylique ou amylique. Si l'on opère avec le dérivé cuivrique peu soluble dans ces solvants, il vaut mieux utiliser comme solvant la pyridine ou la nitrobenzine.

On porte à l'ébullition pendant une demi-heure un mélange contenant 44 g. de dérivé cuivrique, 3,2 g. d'orthoamidophénol et 200 g. de nitrobenzine. Par refroidissement on obtient un important précipité cristallin ; on le filtre et le lave à l'alcool. On le refait cristalliser dans le xylène. Point de fusion : 215° .

d) *Hydrolyse de la phénylimino-6-naphtophénoxazine : oxo-6-naphtophénoxazine ou naphtophénoxazone III.*

On met en suspension 15 g. de la phénylimino-6-naphtophénoxazine dans un mélange de 125 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et de 100 cm³ d'eau ; on chauffe à l'ébullition pendant une quinzaine d'heures. La solution laisse déposer peu à peu la naphtophénoxazone bien cristallisée. Le rendement est quasi-théorique. Une simple recristallisation dans un mélange de benzine et de ligroïne permet d'avoir un corps pur, formé de longues aiguilles, fondant à 191° et se dissolvant en rouge dans l'acide sulfurique concentré. Le produit peut être également recristallisé facilement dans le xylène ou la benzine.

e) *Réduction.*

Dans un mélange de 20 cm³ d'alcool et 1 cm³ d'acide acétique cristallisable, on ajoute 1 g. de l'oxazine et 0,6 de poudre de zinc. On chauffe, il se fait rapidement un précipité

cristallin jaune clair et la solution devient intensément fluorescente. Les cristaux obtenus fondent à 200° environ et se réoxydent rapidement à l'air en régénérant l'oxazine initiale.

CYCLISATION DU DÉRIVÉ CUIVRIQUE DE LA PHÉNYLIMINO-1.
(NITRO-4'-PHÉNYLIMINO)-4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE :
NITRO-4'-PHÉNYLIMINO-6-NAPHTOPHÉNOXAZINE (IV).

15 g. du produit de réaction brut de la paranitraniline sur le phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène en présence d'hydroxyde de cuivre (voir p. 79) sont chauffés avec du chlorhydrate d'ammonique (4 g.) en milieu nitrobenzénique. On envoie un courant d'air en maintenant la température à 170° - 180° pendant 6 heures. On filtre le lendemain, on lave à l'alcool méthylique, puis à l'eau ammoniacale et à l'eau, il reste un produit très bien cristallisé.

On le fait recristalliser dans le xylène et on obtient ainsi de longues et fines aiguilles jaunes, dont la solution sulfurique est noir brunâtre.

Analyses — I. Subst. : 0,1260 ; CO_2 : 0,3312 ; H_2O : 0,0475. — II. Subst. : 0,2000 ; CO_2 : 0,5291 ; H_2O : 0,0717. — III. Subst. : 0,1158 ; azote : 11,0 cm^3 humide à 27° et 761 mm. ; trouvé 0/0 : C : 71,7 ; 72,14 ; H : 4,2 ; 4,0 ; N : 10,5. Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$; C : 71,9 ; H : 3,5 ; N : 11,4.

Ces analyses montrent que le produit obtenu répond à la formule IV et qu'il ne contient qu'un seul groupe NO_2 . C'est une vérification de plus que, dans la formation de la quinone initiale, il n'y a pas eu remplacement du groupe phénylimino-1 (voir p. 53).

PHÉNYLIMINO-6-PHÉNYLAMINO-3-NAPHTOPHÉNOXAZINE (V)

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube de barbotage d'air on introduit : 20 g. de (phényl-

amino-4'-phénylimino)-1-phénylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4 (voir p. 77) ; 7 g. de chlorhydrate d'aniline et 100 g. de nitrobenzine. On envoie un courant d'air pendant que l'on chauffe dans un bain d'huile à 170°-180°.

Un moyen commode de suivre la marche de la réaction, est l'examen de la nuance de la solution d'une goutte du mélange dans l'acide sulfurique. Lorsque cette solution est examinée rapidement on voit sa nuance passer du rouge au violet sale lorsque la réaction progresse ; si au contraire on l'examine un certain temps après l'avoir placée dans une soucoupe au contact de l'air, on constate que sa nuance qui était tout d'abord jaune brunâtre passe au bleu de plus en plus vif. On a intérêt à comparer cette nuance à celle d'une parcelle du corps final pur que l'on introduit dans l'acide en même temps que la goutte du mélange réactionnel.

Après une heure environ de marche, on enlève le ballon du bain d'huile et on le laisse refroidir. On filtre et on lave dans un mortier, d'abord avec de la nitrobenzine, puis avec de la benzine et finalement avec de l'éther. On obtient ainsi 13 à 14 g. d'un produit formé de beaux cristaux à reflets mordorés : c'est le chlorhydrate de la phénylimino-6-phénylamino-3-naphtophénoxazine. Le rendement atteint presque les $\frac{2}{3}$ de la théorie.

On dissout ce produit à ébullition dans 1200 cm³ d'alcool et 300 cm³ d'eau, puis on filtre. On chauffe le filtrat à ébullition et on y ajoute de l'ammoniaque ou de l'acétate de sodium jusqu'à virage au rouge. On laisse cristalliser et lave au rouge. On laisse cristalliser et lave au mortier avec de l'eau chaude. On sèche à 100-110°.

La base ainsi obtenue forme de belles aiguilles mordorées qui fondent et se subliment sans décomposition. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble en rouge dans l'alcool ordinaire ou l'alcool méthylique, assez soluble dans la nitrobenzine. Le chlorhydrate se dissout facilement dans l'alcool, assez peu dans l'eau bouillante et dans la nitrobenzine

chaude. Dans cette dernière la solution est bleue, mais par chauffage à ébullition elle perd peu à peu son acide chlorhydrique et devient rouge.

Analyses. — I. Subst. : 0,2053 ; CO^2 : 0,6098 ; H^2O : 0,0889. — II (Kjeldahl). Subst. : 0,2261 ; $\text{HCl N}/10$: 16,3 cm^3 ; trouvé o/o : C : 81,0 ; H : 4,8 ; N : 10,1 ; Calculé pour $\text{C}^{28}\text{H}^{19}\text{N}^3\text{O}$; C : 81,1 ; H : 4,6 ; N : 10,2.

PRÉPARATION DE LA PHÉNYLIMINO-8-DINAPHTOXAZINE DISSYMÉTRIQUE (VII)

a) *Action de la di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. sur la β -naphtylamine.*

On fait passer de l'air dans un mélange chauffé au bain-marie bouillant, de 5 g. de di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4., 4,5 g. de β -naphtylamine et 25 cm^3 de xylène. Après 3/4 d'heure, on filtre et on lave le précipité cristallin avec de l'alcool méthylique bouillant ; il pèse sec 4,5 g. On le recristallise dans la pyridine.

On obtient ainsi des aiguilles rouges fondant à 321° (corrigé). Elles donnent une solution violette dans l'alcool chlorhydrique et dans l'acide sulfurique concentré. Elles sont très peu solubles dans l'alcool, la benzine, le toluène.

Analyses. — I. Subst. : 0,1028 ; CO^2 : 0,3173 ; H^2O : 0,0425. — II. Subst. : 0,1413 ; CO^2 : 0,4327 ; H^2O : 0,0628. — III. Subst. : 0,2094 ; azote : 14,1 cm^3 humide à 25° et 754 mm., trouvé o/o : C : 84,2, 83,5 ; H : 4,6, 4,9 ; N : 7,65. Calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}$; C : 83,9 ; H : 4,3 ; N : 7,6.

b) *Condensation de la di(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4 et de la brome-1 naphtylamine-2.*

La brome naphtylamine a été obtenue à partir de la naphtylamine par bromuration en milieu acétique du dérivé acétylé (68) et désacétylation par la soude.

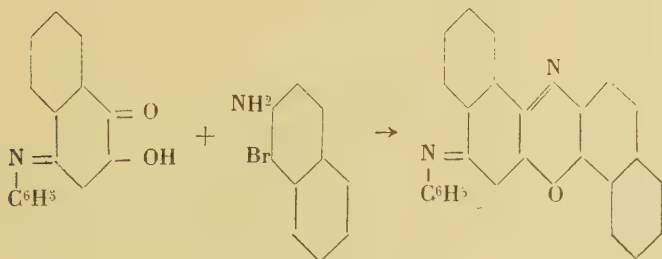
On mélange des solutions nitrobenzéniques contenant des

quantités équimoléculaires des deux corps, on porte à l'ébullition très rapidement; la teinte de la solution rougit, on laisse refroidir et on filtre; on obtient un beau précipité cristallin qui est lavé à l'alcool méthylique. Le produit tel quel fond à $300-305^{\circ}$ (corrigé). Les colorations des solutions dans l'acide sulfurique concentré et dans l'alcool chlorhydrique sont identiques à celles du corps préparé suivant (a).

c) *Condensation de la β -naphtylamine et de l'imino-1-phénylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4.*

On chauffe à 140° environ un mélange de 10 parties de β -naphtylamine, de 4 parties de chlorure de zinc fondu et de 100 parties de nitrobenzine. On fait barboter un courant d'air et on ajoute par petites portions en 2 heures, 13,5 parties d'imino-1-phénylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4. On chauffe encore 2 heures et demie. Une grande partie de la nitrobenzine a été entraînée par l'air; après refroidissement de la masse, on filtre et lave à l'alcool méthylique. On obtient ainsi de beaux cristaux rouges de phénylimino-8-dinaphtoxazine identique à celle déjà obtenue ci-dessus.

d) Le même corps peut être obtenu par l'action de la brome-1-naphtylamine-2 sur le phénylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4 (anilino- β -naphtoquinone) en milieu nitrobenzénique, le produit cristallise par refroidissement. La réaction s'écrit :



Elle est plus lente que la réaction effectuée en *b*), où l'on utilise le dérivé 1 phényliminé.

PRÉPARATION DE LA PHÉNYLIMINO-8-DINAPHTOXAZINE
SYMÉTRIQUE (VIII)

a) Condensation de la di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-napthoquinone-1.4. avec l'α-naphtylamine.

On chauffe au bain-marie bouillant pendant 2 heures un mélange de 2 g. de di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-napthoquinone-1.4, de 2 g. d'α-naphtylamine et de 10 cm³ de xylène, dans lequel on fait passer de l'air. On filtre le lendemain et on lave à l'alcool méthylique. Le précipité constitué par des aiguilles foncées à reflet métallique verdâtre, est recristallisé 3 fois dans le xylène. On obtient ainsi de belles aiguilles à contours courbes, dont le point de fusion est 254° (corrige). Elles sont insolubles dans l'eau et l'alcool et peu solubles dans les carbures aromatiques à froid; la solution sulfurique est bleu verdâtre clair; la solution dans l'alcool méthylique chlorhydrique est rouge violacé. On peut teindre la laine ou la soie en faisant bouillir la fibre avec une solution hydroalcoolique acide du produit. La teinture est très caractéristique, car elle est violet-bleu à la sortie du bain et elle rougit lentement et fortement au lavage, par suite, vraisemblablement, de l'hydrolyse du sel du colorant. Toutes ces propriétés sont identiques à celles des produits dont la préparation est décrite ci-dessous (*c* et *d*) et qui ont été analysés.

b) Condensation de la di-(phénylimino)-1.4-hydroxy-2-napthoquinone et de l'α-amino-1-naphtol-2.

Lorsque l'on chauffe ces deux corps dissous dans la nitrobenzine, on obtient rapidement de la phénylimino-dinaphtoxazine symétrique, qui cristallise par refroidissement. On la filtre et on la lave à l'alcool méthylique. Elle a tous les caractères indiqués ci-dessus en *a*).

c) *Action de l'aniline sur la (naphtyl-1'-amino)-1-hydroxy-2-naphtalène en présence d'oxyde de cuivre hydraté et d'air.*

7 g. de de (naphtyl-1'-amino)-1-hydroxy-2-naphtalène sont agités à l'air à la température ordinaire avec 100 cm³ d'aniline et 2 g. d'hydroxyde de cuivre. On filtre, on lave à l'alcool et on refait cristalliser dans le xylène ; le produit obtenu a les mêmes caractères et fond à la même température, 254° (corrigé) que le produit obtenu en a) : leur mélange fond également à la même température.

Analyse. — Subst. : 0,1765 ; azote : 12,2 cm³ humide à 19° sous 764 mm. ; trouvé N o/o : 7,9. Calculé pour C²⁶H⁶N²O : N o/o = 7,6.

d) *Action de l' α -naphtylamine sur l'imino-1-phénylimino-4-hydroxy-2-naphtoquinone.*

Un mélange de 200 cm³ de nitrobenzine, 8 g. de chlorure de zinc fondu et 20 g. d' α -naphtylamine est placé dans un bain d'huile chauffé à 145°. On ajoute peu à peu, en 2 heures, 27 g. d'imino-1-hydroxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4. qu'on obtient par l'action de l'acide amino-1-naphtol-2-sulfonique-4 sur l'aniline. On chauffe en tout pendant 4 h. 30 m. et pendant tout ce temps on fait passer un courant d'air qui entraîne partiellement la nitrobenzine. On laisse refroidir, on filtre, et on lave à l'alcool méthylique, puis à l'eau. On recristallise par dissolution dans l'alcool chlorhydrique et addition d'ammoniaque dans la solution bouillante ; on filtre à froid et lave à l'eau. Pour l'analyse on recristallise encore une fois dans le xylène.

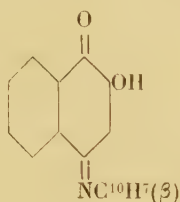
Analyses. — I. Subst. : 0,2025 ; CO² : 0,6229 ; H²O : 0,0882. — II. Subst. : 0,2196 ; CO² : 0,6783 ; H²O : 0,0967. — III. Subst. : 0,2278 ; CO² : 0,7002 ; H²O : 0,0937. — IV. Subst. : 0,2260 ; azote : 15,2 cm³ humide à 23° sous 752 mm. — V. Subst. : 0,2326 ; azote : 15,5 cm³ humide à 25° sous 759,4 mm. ; trouvé o/o : C : 83,9 ; 84,2 ; 83,8 ; H : 4,8 ; N : 7,5 ; 7,4. Calculé pour C²⁶H¹⁶N²O ; C : 83,9 ; H : 4,3 ; N : 7,6.

Les analyses correspondent bien au corps de formule VIII dont les caractères ont été donnés sous *a*).

ACTION DE LA β -NAPHTYLAMINE SUR LE PHÉNYLAMINO-1-HYDROXY-2-NAPHTALÈNE AU CONTACT DE L'AIR : (NAPHTYL-2'-IMINO-8-DINAPHTOXAZINE DISSYMMÉTRIQUE (IX)).

On agite une dizaine d'heures à la température ordinaire en présence d'air un mélange de 10 g. de phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène, de 50 g. de β -naphtylamine, de 4 g. d'hydrate d'oxyde de cuivre et de 100 cm³ de pyridine. La pyridine, qui s'évapore, est remplacée au fur et à mesure de façon à maintenir la naphtylamine en solution. Le lendemain on filtre un précipité brun partiellement cristallisé (environ 8 g.). On distille la majeure partie de la pyridine et on ajoute au produit restant environ 300 cm³ d'alcool. On refroidit et on filtre un nouveau précipité brun de 5 g. qui est réuni au premier.

La dissolution alcoolique précédente précipite peu à peu quand on la laisse évaporer partiellement et très lentement à l'air (en 24 h.); on filtre et on épuise, par l'alcool chlorhydrique le précipité obtenu. Le produit ainsi dissous est reprécipité par un peu de soude caustique; après recristallisation dans le xylène, il est réuni aux deux précipités de 8 g. et de 5 g. précédents. A la suite de cette opération il reste une partie insoluble dans l'alcool chlorhydrique, on la fait recristalliser dans la pyridine. On obtient ainsi des bâtonnets jaune-brun, solubles dans la soude étendue à chaud, mais insolubles à froid. Les propriétés et le dosage d'azote indiquent que l'on a probablement affaire à une hydroxy 2 (naphtyl-2'-imino)-4-naphtoquinone-1.4. (ou β -naphtylamino- β -naphtoquinone) :



Analyse. — Subst. : 0,1960; azote : 8 cm³ humide à 22° sous 760,4 mm.; trouvé o/o N : 4,65. Calculé pour C²⁰H¹³NO² : N o/o : 4 68.

Le mélange des précipités bruns est recristallisé dans le xylène ; on lave les cristaux à l'alcool méthylique. On obtient des bâtonnets bruns insolubles dans l'eau, les alcools éthylique et méthylique, mais solubles dans ces alcools additionnés d'un peu d'acide chlorhydrique. Les propriétés sont très analogues à celles de la phénylamino-8-dinaphthoxazine dissymétrique. La solution dans l'acide sulfurique est d'un violet un peu plus bleuté que celle de ce dernier corps.

Analyse. — Subst. : 0,2078; azote : 12,5 cm³ humide à 25° sous 758,5 mm.; trouvé N o/o : 6,6. Calculé pour C³⁰H¹⁸N²O : N o/o : 6,6.

Les propriétés et l'analyse, de ce corps indiquent que l'on a affaire à la (naphthyl-2')-imino-8-dinaphthoxazine dissymétrique de formule IX.

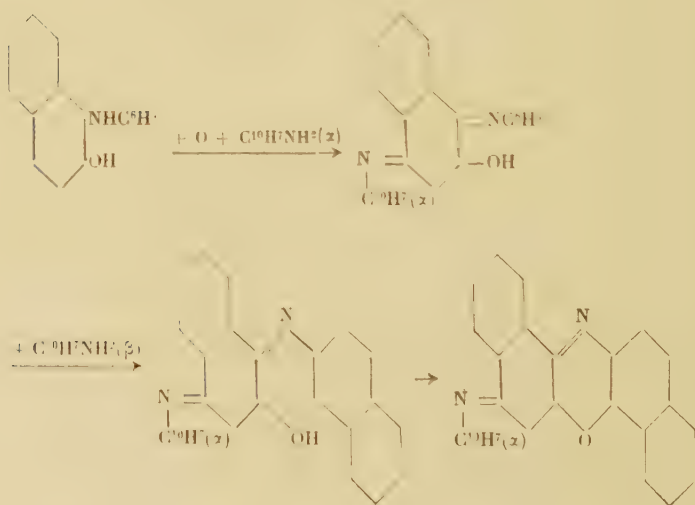
PRÉPARATION DE LA (NAPHTYL-1')-IMINO-8-DINAPHTOXAZINE SYMÉTRIQUE (X) PAR ACTION DU PHÉNYLAMINO-1-HYDROXY-2-NAPHTALÈNE SUR L' α -NAPHTYLAMINE.

On agite vivement au contact de l'air, pendant 10 heures, un mélange, chauffé à 70° d'environ 310 g. d' α -naphthylamine distillée, 50 g. de phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène et 16 g. d'hydroxyde de cuivre. On filtre à chaud et on lave à l'alcool. On reprend 4 fois de suite le précipité par de l'alcool bouillant et on filtre chaque fois les eaux-mères ;

le résidu pèse sec 40 g. On le fait cristalliser dans le xylène ou dans la pyridine.

Une autre opération a été effectuée avec de la naphtylamine technique de la façon suivante : On agite au contact de l'air le mélange, fondu et maintenu à la température de 70° environ, de 75 g. de phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène de 750 g. d' α -naphtylamine et de 25 g. d'hydrate d'oxyde de cuivre. Après une quinzaine d'heures d'agitation, on filtre rapidement à chaud. Il reste sur le filtre un produit rouge pesant 11,5 g. Il donne une solution sulfurique noir violacé. Ce corps n'a pas été examiné plus amplement. Il est assez vraisemblablement constitué par de la (naphtyl-1')-imino-8-dinaphtoxazine dissymétrique provenant de la condensation de l' α -naphtylamine sur la position 4 du phénylamino-hydroxy-2-naphtalène, puis de la cyclisation du produit obtenu après échange du groupe phénylimino-1 par un groupe β -naphtylamine, provenant de la β -naphtylamine contenue comme impureté dans l' α (1).

(1) La réaction s'exprimerait par le schéma suivant :



Le filtrat de l'opération précédente cristallise par refroidissement; il est épuisé un certain nombre de fois par l'acide chlorhydrique dilué. On constate qu'il est identique au produit obtenu à partir de l' α -naphtylamine distillée (voir plus haut). On le fait cristalliser 3 fois dans la pyridine. La deuxième et la troisième cristallisation donnent le même point de fusion 240° (corrige). Pour l'analyse on effectue une dernière cristallisation dans le toluène.

Analyses. — I. Subst. : 0,2149; CO^2 : 0,6781; H^2O : 0,0919. — II. Subst. : 0,2164; CO^2 : 0,6770; H^2O : 0,0935. — III. Subst. : 0,3367; CO^2 : 1,0517; H^2O : 0,1441. — IV. Subst. : 0,2160; azote : 12,6 cm^3 humide à 21° sous 760 mm. — V. Subst. : 0,1760; azote : 10,7 cm^3 humide à $24^{\circ},5$ sous 761 mm.; trouvé o/o : C : 85,8, 84,9, 85,2; H : 4,75; N : 6,6, 6,8 Calculé pour $\text{C}^{30}\text{H}^{18}\text{N}^2\text{O}$; C : 85,3; H : 4,3; N : 6,6.

Ce corps ressemble beaucoup à son homologue inférieur, la phénylimino-8-dinaphtoxazine symétrique. Il est peu soluble dans les alcools éthylique et méthylique, et dans la benzine; il est soluble en violet dans l'alcool chlorhydrique et en bleu verdâtre clair dans l'acide sulfurique concentré.

Dans certaines cristallisations dans la pyridine, nous avons obtenu, mélangé au produit principal, un produit bleu clair, probablement une combinaison cuivrique de la pyridine. On peut facilement l'éliminer par un lavage à l'acide chlorhydrique dilué.

CYCLISATION DU DÉRIVÉ CUIVRIQUE DE LA DI-(MÉTHOXY-2' PHÉNYLIMINO)-1.4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE-1.4.

On chauffe pendant 30 minutes au bain d'huile à 140° , un mélange de 20 g. de dérivé cuivrique de di-(méthoxy-2' phénylimino)-1.4.hydroxy-2-naphtoquinone-1.4., de 4 g. de chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé et de 80 g. de nitrobenzène. On filtre le lendemain et on lave dans un mortier avec de l'alcool méthylique, puis de l'eau. Il reste 7 g. d'un produit qui est recristallisé dans un mélange de 1 partie

de xylène et 4 parties d'éther de pétrole (bouillant vers 140°).

On obtient de belles aiguilles rouges fondant à 192° (corrigé). Elles sont insolubles dans l'eau, mais un peu solubles à chaud avec une nuance orangée lorsqu'on ajoute une trace d'acide chlorhydrique, elles sont peu solubles dans l'alcool en jaune, mais beaucoup plus solubles en présence d'un peu d'acide chlorhydrique; la solution est alors orangée. Dans la benzine elles se dissolvent en jaune orangé et dans l'acide sulfurique concentré en noir.

Les résultats de l'analyse de ce produit sont donnés ci-dessous; ils sont comparés aux chiffres que l'on peut calculer 1° en supposant l'élimination d'un OCH^3 pendant la cyclisation et 2° en ne supposant aucune élimination :

Trouvé o/o : C : 77,2 ; 76,9 ; 76,9 ; H : 4,8 ; 4,5 ; 4,7 ; N : 7,0 ; 7,5 ; cendres 0,3. Calculé pour $\text{C}^{23}\text{H}^{16}\text{O}^2\text{N}^2$: C : 78,4 ; H : 4,5 ; N : 7,9. Calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{18}\text{O}^3\text{N}^2$: C : 75,4 ; H : 4,7 ; N : 7,3.

Ces chiffres ne permettent pas de déterminer avec précision, à quelle formule correspond le produit. Il est possible que le corps utilisé ne soit pas tout à fait pur ; d'autres travaux nous ont empêché de refaire les analyses sur un produit purifié à nouveau. Nous pensons cependant que le produit examiné est en majeure partie constitué par le corps $\text{C}^{23}\text{H}^{16}\text{O}^2\text{N}^2$ obtenu par cyclisation et élimination simultanée d'un OCH^3 du groupe méthoxy-phénylimino placé en 1. Il est susceptible d'être souillé par un produit beaucoup moins carboné que nous avons pu isoler du produit brut de la réaction et qui reste en grande partie insoluble lors de la cristallisation dans le mélange xylène-éther de pétrole. Après traitement par la soude alcoolique de cet insoluble et reprécipitation par l'eau, de la solution obtenue on obtient un précipité qui peut être cristallisé dans la nitrobenzine en aiguilles jaunes solubles en brun dans l'acide sulfurique.

ACTION DE L'AMINO-2 PHÉNOL-1-SULFONATE-4 DE SODIUM SUR LA DI-(PHÉNYLIMINO)-1.4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINNE-1.4. : PHÉNYLIMINO-6-NAPHTOPHÉNOXAZINE-SULFONATE-2 DE SODIUM (XI p. 93).

On dissout 11 g. du premier produit dans 200 cm³ d'eau et 16,2 g. du second dans 200 cm³ de pyridine ; on mélange les solutions. On verse ensuite dans 1 500 cm³ d'eau. Après 3 heures de repos on filtre les longues aiguilles formées. Par salage on peut recueillir encore un peu du même corps. On lave ces produits avec de l'alcool chaud et on les recristallise dans un mélange d'eau et de pyridine. On obtient ainsi des aiguilles jaunes peu solubles, en jaune, dans l'eau, l'alcool et la pyridine, et solubles en jaune rougeâtre dans l'acide sulfurique concentré. Elles se dissolvent bien dans le mélange de pyridine et d'eau qui a été utilisé pour la cristallisation. Les cristaux obtenus sont séchés à poids constant dans le vide à 100°.

Analyse. — Subst. : 0,2156 ; SO⁺Na² : 0,0346 ; soit trouvé Na o/o : 5,2. Calculé pour C²²H¹³O⁺N²SNa : 5,4.

On est donc en présence du phénylimino-6-naphtophénoxazine sulfonate-2 de sodium de formule XI.

RÉACTION DE L'IMINO-1 PHÉNYLIMINO-4-HYDROXY-2-NAPHTOQUINONE SUR L'AMINO-1-NAPHTOL-2 SULFONATE-4 DE SODIUM : PHÉNYLIMINO-8-DINAPHTOXAZINE SULFONATE-5 DE SODIUM SYMÉTRIQUE (XIII p. 94).

On chauffe 3 heures à l'ébullition un mélange de 5 g. du premier corps et de 4,8 g. du second avec 10 g. d'acétate de sodium cristallisé et 150 cm³ d'alcool. On filtre le produit cristallisé obtenu, qui est recristallisé d'abord dans un mélange de pyridine et d'eau, puis dans l'alcool. Il est formé par des aiguilles brunes très peu solubles en bleu dans l'acide acé-

tique, peu solubles dans l'alcool en jaune, solubles dans la pyridine en brun-rouge; la solution dans l'acide sulfurique concentré est bleu verdâtre. Dans l'eau on obtient à chaud une solution brune que l'acide précipite en donnant l'acide libre violet.

Analyse. — 0,1769 g. de substance séchée à poids constant environ 1 heure à 150° dans le vide, donne 0,0263 g. de SO_2Na^2 . Trouvé Na 0 0 : 4,80. Calculé pour $\text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}^2\text{SNa}$: Na 0 0 : 4,85.

CONDENSATION DE L'IMINO-1 PHÉNYLIMINO-4-HYDROXY-2-NAPHTO-QUINONE-1.4 AVEC SON PRODUIT DE RÉDUCTION, L'AMINO-1 HYDROXY-2-PHÉNYLAMINO-4 NAPHTALÈNE : PHÉNYLAMINO-5 PHÉNYLIMINO-8-DINAPHTOXAZINE SYMÉTRIQUE (XIV p. 94).

On fait bouillir pendant 10 minutes une solution alcoolique contenant : 1,5 g. d'acétate de sodium cristallisé, 3,3 g. de l'imine précédente, et 3,8 g. de chlorhydrate d'amino-1-hydroxy-2-phénylamino-4- naphthalène, préparé selon les indications, contenues dans un travail antérieur (66). Par filtration de la solution refroidie on obtient des cristaux mordorés.

On peut aussi préparer le même corps sans isoler le produit de réduction de l'imine. Pour cela on partage l'imine en 2 parties égales, et l'on fait réagir l'une sur le produit de réduction de l'autre. La réduction peut, par exemple, être effectuée par l'hydrogène sulfuré, en milieu alcoolique et la condensation dans le même milieu.

Le produit est recristallisé par dissolution dans l'acide acétique et précipitation par un peu d'acide chlorhydrique concentré. Il se forme ainsi du chlorhydrate qui est lavé à l'acide acétique et analysé. La base est obtenue par dissolution de celui-ci dans l'alcool et précipitation par un peu de soude caustique concentrée. Après lavage à l'eau le produit peut servir à l'analyse.

Analyses. — I. Subst. : 0,2550 g. de chlorhydrate ; AgCl : 0,0728. Trouvé Cl o/o : 6,8. Calculé pour $C^{32}H^{21}N^2.HCl$: Cl o/o : 7,1. — II (Kjeldahl) : 0,2283 g. de base ; HCl N/10 : 14,23 cm^3 : trouvé N o/o : 8,72. Calculé pour $C^{32}H^{21}N^3O$: N o/o : 9,07.

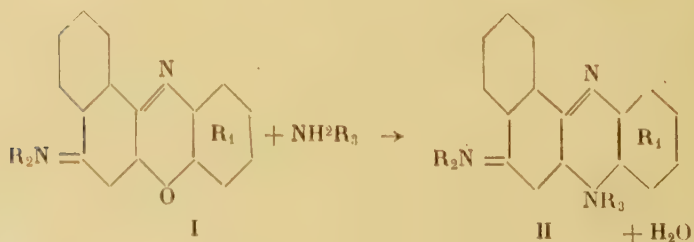
La base est formée de cristaux mordorés insolubles dans l'eau et l'alcool, solubles en rouge bleuté dans la benzine, en vert bleuâtre dans l'alcool chlorhydrique en bleu dans l'acide sulfurique concentré.

CHAPITRE IV

TRANSFORMATION DES OXAZINES EN AZINES

Comme on a pu le voir dans le chapitre I, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de méthode très générale permettant de préparer les arylosindulines. Nous avons espéré pouvoir généraliser celle qui a servi à M. Wahl et à nous-même pour obtenir la phénylosinduline, mais nous avons vu au chapitre II (p. 67) que cette généralisation était limitée par suite du remplacement facile du groupe arylimino en position 1 dans les diarylimino-1.4.-hydroxy-2-naphtoquinones-1-4. Dans les pages qui suivent, nous décrirons un nouveau procédé de synthèse qui utilise la réaction encore inconnue de la transformation des oxazines en azines.

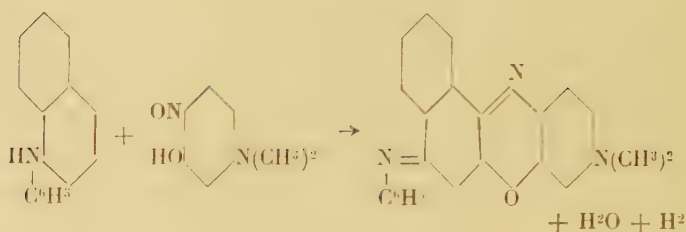
Nous avons constaté que si l'on fait réagir une amine aromatique (NH^2R_3) sur une oxazine de formule générale I, on obtient une azine de formule II. Dans ces formules I et II, R_1 et R_2 représentent des noyaux aromatiques, qui peuvent être substitués. La réaction s'écrit :



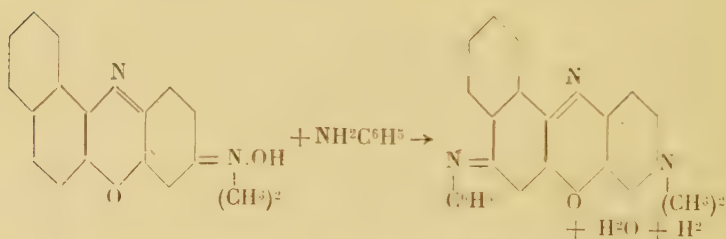
Les oxazines utilisées peuvent être préparées à partir des diarylimino-1.4.hydroxy-2-naphtoquinones-1.4., comme cela a été indiqué dans le chapitre précédent; la nouvelle réaction constitue donc une préparation des arylrosindulines à partir des matières premières du procédé que nous avons envisagé primitivement (voir p. 6). Elle permet ainsi d'effectuer la substitution d'un reste aryliminé à l'oxygène de ces corps, après que ce dernier est entré dans un cycle. Comme la liaison de l'arylimino au carbone en position 1 du noyau naphthalène est alors devenue beaucoup plus solide, on évite la substitution gênante de ce groupe par l'amine réagissante. On peut donc obtenir d'une façon très générale les azines de formule II, dont les aryls 1 et 3 sont différents. La réaction permet aussi, naturellement, de transformer en azine une oxazine préparée par un autre procédé.

Plusieurs auteurs ont fait réagir les amines sur les oxazines sans constater la formation d'azines, Deux chimistes de la firme Casella, Hoffmann et Weinberg (70) ont obtenu de nouveaux colorants par la réaction des amines aromatiques sur le bleu Meldola diméthylé ou diéthylé. Cette même maison a breveté ensuite l'action de la diméthyl et de la diéthylamine (71) sur le même corps, et la firme Bayer l'action de l'ammoniaque (72). Les réactions précédentes ont reçu un commencement d'explication par Hirsch et Kalckoff (73) qui ont montré que dans l'action de l'aniline sur le bleu de Meldola diméthylé II *bis* ce n'était pas l'oxygène oxazinique qui était remplacé par NHC^{H} comme il avait été supposé tout d'abord. Le produit obtenu est en effet différent de celui que donne la réaction connue déjà indiquée, page 23, de la nitroso-diméthylaniline sur la phényl- β -naphtylamine.

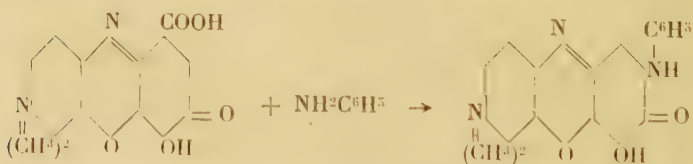
La constitution de ces produits a été établie par Nietzki et Bossi (74) qui ont démontré l'identité du produit d'action de l'aniline sur le bleu Meldola avec le produit de condensation du nitrosodiméthylmétaamino-phénol et de la phényl- α -naphtylamine suivant l'équation :



A partir de la base du bleu de Meldola et de l'aniline on a donc :



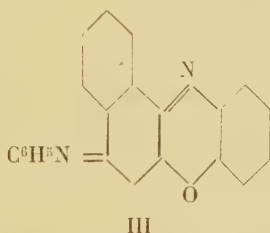
De même l'action de l'aniline sur la galloxyaniline d'après les travaux de Nietzki et Otto (10) de Kern et Sandoz (75) et Nietzki et Bossi (10) produit la fixation d'un reste aryl-amino sur un noyau benzénique en même temps qu'il y a départ d'anhydride carbonique selon le schéma :



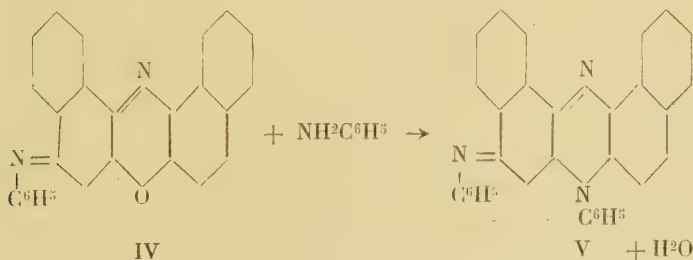
Un certain nombre d'oxazines obtenues par ces réactions sont dans le commerce. Nous citerons les anthracyanines (*Colour Index*, 884), les bleus pour coton (*C. I.*, 910), le bleu méthylène nouveau (*C. I.*, 911), le bleu de Nil (*C. I.*, 913), le vert solide M (*C. I.*, 916).

Nous donnons ci-dessous quelques exemples de la réaction

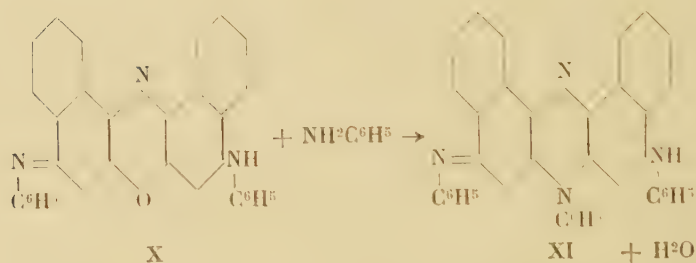
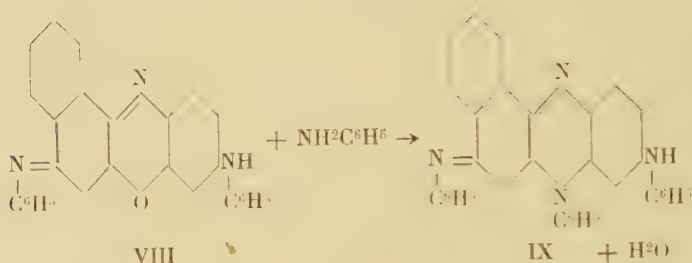
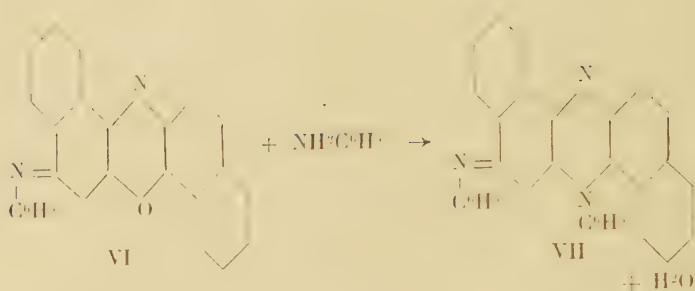
nouvelle de transformation des oxazines en azines à l'aide des amines aromatiques. D'une façon générale elle se produit par simple chauffage d'une oxazine avec une amine. Dans certains cas il est utile d'employer un catalyseur tel que l'acide benzoïque. Cette réaction est très générale. Cependant elle est plus difficile lorsque le reste phényl de la naphthophénoxazine n'est pas substitué. Ainsi le corps III dont nous avons indiqué la préparation page 96 ne donne de la phénylrosinduline qu'avec de faibles rendements.



Au contraire on obtient facilement la phénylamino-8-phényl-14-dinaphthazine symétrique (V) ou dissymétrique (VII) la phénylamino-3-phénylimino-6-phényl-12-naphthophénazine (IX) et la phénylimino-8-phénylamino-5-phényl-14-dinaphthazine symétrique (XI) par l'action de l'aniline sur les oxazines correspondantes (*). Les réactions peuvent s'exprimer par les formules suivantes :



(*) Ces azines, sauf la seconde, ont été déjà été préparées antérieurement par des procédés que nous avons signalés dans le premier chapitre. Les oxazines utilisées comme matières premières ont été préparées selon les indications du troisième chapitre.

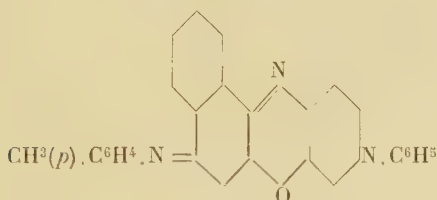


D'autres amines donnent la même réaction que l'aniline. Ainsi le corps VI, chauffé avec de l'orthoanisidine, de la para ou de l'orthotoluidine fournit des corps cristallisés dont les propriétés sont voisines de celles du corps VII.

Lorsque le radical de l'amine réagissante est différent de celui des imino ou amino fixés aux noyaux de l'oxazine, il peut les remplacer au cours de la réaction. Nous avons constaté ce phénomène dans l'anilidation du corps XII qui fournit la même azine IX que l'anilidation du corps VIII. Le

reste paratolylimino placé en 6 a donc été remplacé par un reste phénylimino. Une réaction analogue a été constatée il y a longtemps sur la phénylrosinduline (voir p. 39).

La même réaction de remplacement se produit très probablement lorsqu'on anilide les oxazines signalées page 113 qui résultent de l'action d'amines aromatiques comme la diméthyl- ou la diéthylparaphénylènediamine sur le bleu Meldola ou son homologue dans lequel les deux groupes méthyles sont remplacés par des éthyles. Des essais que nous nous réservons de publier ultérieurement nous ont montré que les azines obtenues diffèrent de celles que donneraient les réactions régulières où il n'y aurait pas remplacement des groupes imino fixés aux noyaux et que l'on peut obtenir directement par une des synthèses signalées au premier chapitre.



XII

Nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette nouvelle réaction de remplacement ; il est évident que si elle se produisait régulièrement, la généralité du nouveau procédé de synthèse serait diminuée, car parmi les corps répondant à la formule II de la page 112 il ne permettrait pas de préparer ceux dont les noyaux R_3 et R_2 sont différents. Même si ce phénomène de remplacement était général, le nouveau procédé conserverait, sur celui que nous avons envisagé primitivement, l'avantage de permettre la préparation de rosindulines ayant les restes 1 et 3 différents. Il présente, sur les autres procédés actuellement connus, l'avantage d'une généralité supé-

rieure et il donne la possibilité d'effectuer la construction de la molécule, chaînon par chaînon, et de séparer ainsi les différentes phases afin de les étudier séparément.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PHÉNYLIMINO-8 PHÉNYL-14-DINAPHTHAZINE SYMÉTRIQUE (FORMULE V, p. 115)

On fait bouillir pendant 6 heures un mélange de 15 g. de phénylimino-8-dinaphtoxazine symétrique (formule IV, page 115 (*) et de 75 cm³ d'aniline. La teinte de la solution passe du jaune au rouge.

On peut suivre la réaction par 2 moyens :

1^o par la teinture d'un échantillon de laine, dans de l'eau acide bouillante, contenant une goutte de la masse en réaction. Si celle-ci ne contient que très peu d'azine, l'échantillon est violet-bleu à la sortie du bain et devient jaune rougeâtre par un lavage prolongé à l'eau ; si au contraire elle contient beaucoup d'azine, la teinte violette ne change pas.

2^o Une goutte du mélange est diluée avec beaucoup d'alcool ; on sépare la liqueur obtenue en deux ; dans une partie, on introduit une goutte d'acide chlorhydrique, et dans l'autre une goutte de soude. Au début, la solution acide est violet-bleu, la solution alcaline jaune ; lorsque la réaction est terminée, on a respectivement des teintes violettes et rouges.

Après refroidissement on ajoute 80 cm³ d'acide chlorhydrique à 20° Bé, puis de l'eau et on filtre. Le chlorhydrate de l'azine, qui reste sur le filtre, est purifié par dissolution dans l'alcool bouillant et précipitation par la soude. Une deuxième cristallisation faite en dissolvant le produit dans

(*) Voir la préparation au chapitre III, p. 102.

l'alcool chlorhydrique et en ajoutant de la soude, donne un très beau produit, que l'on fait recristalliser dans le xylène pour l'analyser. On obtient de belles aiguilles mordorées qui fondent à 273° (corrigé) et qui donnent une solution sulfurique bleue. Elles sont peu solubles dans l'alcool seul, mais sont solubles en violet-rouge par addition d'une goutte de HCl. Elles sont un peu solubles en violet dans la benzine, le toluène, le xylène et plus solubles à chaud dans ces solvants.

Analyses. — I. Subst. 0,01739; CO_2 : 0,5451; H_2O : 0,0805 g.
— II. Subst. : 0,2200; azote : 18,5 cm^3 humide à 26° sous 759,3 mm., trouvé o/o : C : 85,48; H : 5,15; N : 9,3. Calculé pour $\text{C}^{32}\text{H}^{21}\text{N}^3$: C : 85,9; H : 4,7; N : 9,5.

Comme l'analyse le montre, le corps étudié ne contient pas d'oxygène, celui qui existait dans l'oxazine initiale a été remplacé par un reste arylimino; ses propriétés sont semblables à celles du corps de même constitution décrit par Fischer et Hepp (*).

PHÉNYLIMINO-8-PHÉNYL-14-DINAPHTAZINE DISSYMÉTRIQUE FORMULE VII

On opère absolument comme dans le cas précédent, mais avec la phénylimino-8-dinaphtoxazine dissymétrique (**) au lieu du produit symétrique. La réaction est rapide; on l'arrête après 2 heures d'ébullition. On recristallise la base en la précipitant par addition d'ammoniaque à une solution bouillante alcoolique du chlorhydrate. On termine par une cristallisation dans l'alcool amylique.

On obtient ainsi de belles aiguilles mordorées, qui fondent à 229° (corrigé).

Elles sont insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans

(*) Fischer et Hepp ont donné 256° comme point de fusion de ce produit (35).

(**) Voir chapitre III, p. 100.

l'alcool, mais plus solubles à chaud ; elles se dissolvent mieux en violet dans la benzine et dans l'alcool contenant de l'acide chlorhydrique. Dans l'acide sulfurique concentré la solution est vert jaunâtre.

Analyses. — I. Subst. : 0,2121 ; CO_2 : 0,6686 ; H_2O : 0,0982. — II. Subst. : 0,2347 ; CO_2 : 0,7380 ; H_2O : 0,1060. — II (Kjeldahl). Subst. : 0,2014 ; $\text{HCl N}/10$: 13,5 cm^3 . Trouvé 0/0 ; C : 85,96 ; 85,75 ; H : 5,15 ; 5,03 ; N : 9,35. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{21}\text{N}^3$ C : 85,9 ; H : 4,7 ; N : 9,5.

Nous avons constaté que la transformation en azine de l'oxazine précédente peut être effectuée en remplaçant l'aniline par d'autres amines. Nous avons effectué une série d'opérations simultanées avec celles-ci.

On place dans de petits ballons munis d'un tube de reflux 2 g. d'oxazine, et 10 g. d'aniline ou des quantités moléculairement correspondantes des différentes amines. On plonge ces ballons simultanément pendant 10 minutes dans un bain d'huile chauffé à 190° . On les refroidit ensuite rapidement, On ajoute à chacun 15 cm^3 d'acide chlorhydrique ordinaire, on verse dans l'eau en s'assurant que le milieu est acide, puis on essore et on sèche. Le produit obtenu est délayé dans 200 cm^3 d'alcool ; on ajoute 2 g. d'acétate de sodium cristallisé et on fait bouillir le mélange ; on refroidit et on lave à l'alcool, puis à l'eau ; on obtient ainsi un précipité d'oxazine non attaquée, qui est séché et pesé.

Le filtrat est additionné de 1 g. d'acétate de sodium et on porte à l'ébullition ; il ne se fait aucun précipité, ce qui démontre que toute l'oxazine a été éliminée. On ajoute alors dans la solution bouillante quelques gouttes de lessive de soude caustique ; l'azine précipite cristallisée.

Nous avons opéré avec les amines suivantes : aniline orthoanisidine, orthotoluidine, paratoluidine, métaxyldine, paraxyldine. L'amine réagissant le plus vite est la paratoluidine. Dans tous les cas l'oxazine restante représente au maximum 50 0/0 de l'oxazine initiale.

Nous avons constaté aussi que la naphtyl-2'imino-8-dinaphtoxazine dissymétrique (p. 104) réagissait sur l'aniline comme son homologue phényliminé précédent en donnant une azine que l'on peut faire recristalliser à l'état de chlorhydrate et qui donne aussi une solution sulfurique vert jaunâtre.

PHÉNYLIMINO-6-PHÉNYLAMINO-3-PHÉNYL-12-NAPHTHOPHÉNAZINE

FORMULE IX, p. 116.

On fait bouillir pendant 22 heures 6 g. de phénylimino-6-phénylamino-3-naphthophénoxazine (formule VIII, p. 116) (*) avec 8 fois son poids d'aniline et 2 gouttes de solution de carbonate de sodium à 10 o/o. A la fin de la réaction, la solution d'une goutte du mélange dans l'acide sulfurique est bien verte, alors qu'elle était violette au début. On laisse refroidir, le produit cristallise. On le filtre, on le lave à la ligroïne, puis à l'eau. On le redissout à l'ébullition dans 350 cm³ d'alcool et 150 cm³ d'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique. On filtre et dans la solution bouillante on ajoute un peu de soude pour transformer le chlorhydrate en base. On obtient de belles aiguilles. Ces dernières recristallisées dans le xylène donnent de beaux cristaux mordorés fondant à 273°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool en violet-rouge, mais solubles dans l'eau bouillante contenant de l'acide chlorhydrique ou même de l'acide acétique et dans l'alcool chlorhydrique en violet-bleu. Elles sont solubles dans la benzine, le toluène, le xylène en rouge violacé. La solution sulfurique est verte.

Analyses. — I. Subst. : 0,2205 ; CO² : 0,6764 ; H²O : 0,0997. — II. (Kjeldahl). Subst. 0,1886 ; HCl N/10 : 14,62 cm³ ; trouvé o/o : C : 83,7 ; H : 5,03 ; N : 10,85. Calculé pour C³⁴H²⁴N⁴ ; C : 83,6 ; H : 4,92 ; N : 11,4.

(*) Chapitre III, p. 98.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre premier, cette phénylimino-6-phénylamino-3-phényl-12-naphtophénazine a déjà été préparée par d'autres méthodes (76).

Une réaction identique à celle que nous venons de décrire a été effectuée en remplaçant l'oxazine utilisée par son homologue supérieur la (méthyl-4'-phénylimino)-6-phénylamino-3-naphtophénoxazine XII. Ce dernier produit a été préparé de manière analogue à son homologue inférieur, selon des procédés mentionnés aux chapitres II et III par l'action de l'acide phénylamino-1-hydroxy-2-naphtalène sulfonique-4 sur la paratoluidine, puis réaction du produit obtenu sur l'amino-diphénylamine et enfin cyclisation. L'azine obtenue est recristallisée 4 fois : une fois dans l'aniline, 2 fois dans le xylène et 1 fois dans l'alcool méthylique. Le point de fusion du produit ainsi obtenu est 275° (corrigé), tandis que celui du produit préparé à partir de l'isomère inférieur de cette oxazine est 273°. Le mélange des 2 azines fond à la même température 273°. Il est donc probable qu'elles sont identiques et que lors de l'ébullition avec l'aniline, le groupe paratoluidino de la position 6 a été remplacé par le reste anilino. Les azines obtenues ont par ailleurs les mêmes caractères (nuance sulfurique, teintures sur soie, etc.).

PHENYLIMINO-8-PHÉNYLAMINO-5-PHÉNYL-14-DINAPHTHAZINE
SYMÉTRIQUE, FORMULE XI, p. 116.

On dissout 30 g. de phénylimino-8-phénylamino-5-dinaphtoxazine (formule X, p. 116) (*) et 3 g d'acide benzoïque dans 30 cm³ de nitrobenzine ; on chauffe à 160° et on ajoute peu à peu en 1 h. 30, 7,5 g. d'aniline. On laisse le mélange encore 10 minutes à la même température puis on refroidit et on ajoute un mélange de 85 cm³ d'alcool et de

(*) Voir chapitre II, p. 110.

6 cm³ d'acide chlorhydrique à 22° Bè. On filtre et on lave à l'alcool chlorhydrique. On obtient ainsi le chlorhydrate de l'azine.

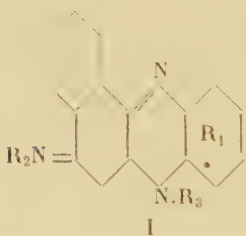
Ce chlorhydrate est transformé en base par dissolution dans l'alcool aqueux et précipitation par la soude. Cette base est de nouveau cristallisée 2 fois par dissolution dans l'alcool aqueux légèrement chlorhydrique et précipitation par la soude. On obtient ainsi des prismes mordorés fondant à environ 338° (corrigé), insolubles dans l'eau même bouillante et contenant de l'acide chlorhydrique, très peu solubles dans l'alcool même bouillant, un peu solubles lorsqu'il contient un peu d'acide chlorhydrique, peu solubles en violet-bleu dans la benzine, le toluène, le xylène bouillants. La solution sulfurique est vert noirâtre.

Ce produit a déjà été obtenu par une autre méthode par Fischer et Hepp (6) (36) (77).

Analyses. — I. (Kjeldahl). Subst. : 0,5673; SO⁴H²N/10 : 41,5 cm³. — II (Kjeldahl). Subst. : 0,3287; SO⁴H²N/10 : 24,1 cm³. Trouvé N o/o : 10,2 ; 10,26. Calculé pour C³⁸H²⁶N⁴ : 10,4.

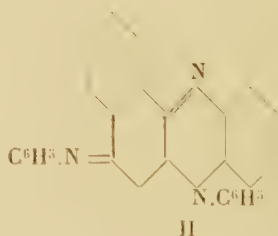
RÉSUMÉ GÉNÉRAL

Le présent travail a été effectué en vue d'établir une méthode générale de préparation des arylrosindulines (I). Ainsi qu'il est montré dans l'introduction on peut envisager l'utilisation d'une première méthode calquée sur la préparation du premier terme, la phénylrosinduline (II) que nous avons décrite dans un travail antérieur en collaboration avec M. A. Wahl. Par suite d'une réaction imprévisible que nous avons étudiée dans le deuxième chapitre, nous avons constaté que cette méthode ne présente pas le degré de généralité attendu. Nous avons alors pu mettre au point une synthèse nouvelle et générale que nous avons étudiée dans les chapitres III et IV.



(R₁, R₂ et R₃

représentent des noyaux aromatiques).



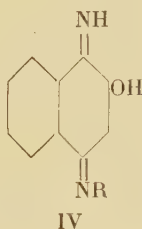
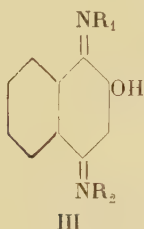
Nous résumons ci-dessous le contenu des différents chapitres et les résultats nouveaux obtenus :

1^o Dans un premier chapitre nous donnons quelques indications sur les nomenclatures des colorants oxaziniques et aziniques ainsi qu'un résumé bibliographique des procédés utilisés dans la préparation des corps de ces séries en nous

limitant à ceux dont la molécule contient au moins un noyau naphthalène lié au cycle caractéristique. Nous avons classé, autant que possible, les différents procédés de façon à faire ressortir les analogies chimiques qu'ils peuvent présenter et nous avons donné les explications les plus probables de leurs mécanismes.

2° Dans le chapitre II nous avons étudié les di-(arylimino)-1.4-hydroxy-2-naphtoquinones-1.4. (III) :

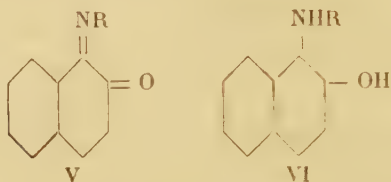
a) Nous avons constaté que le groupe arylimino situé en position 1 dans ces corps, pouvait être substitué par un autre arylimino, lorsqu'on les traite par une amine aromatique. On obtient ainsi deux quinones et deux amines aromatiques en équilibre chimique. La réaction se fait généralement à la température ordinaire. Le groupe imino non substitué d'une imino-1-hydroxy-2-aryl-imino-4-naphtoquinone-1.4. (IV) est également susceptible d'être remplacé par un arylimino par l'action d'une amine aromatique.



(R, R₁, R₂ représentent des aryls).

b) Nous avons préparé un certain nombre de ces diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphtoquinones en nous inspirant des procédés qui avaient été utilisés dans un travail antérieur pour préparer le premier terme et qui consistent à faire agir une amine aromatique soit sur une arylimino-1-naphtoquinone-1.2 (V), soit sur un arylamino-1-hydroxy-2-naphtalène (VI) en présence d'hydroxyde de cuivre. La substitution, indiquée sous (a) se produit généralement pendant la préparation et donne une diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphtoqui-

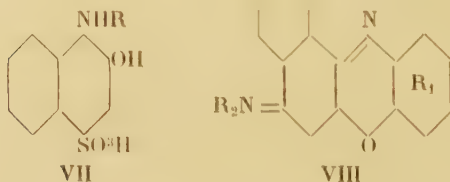
none, dont les deux aryls sont identiques. S'il l'on désire obtenir une quinone donnée ayant deux aryles différents on traitera le produit précédent par une nouvelle amine aromatique.



c) Nous avons établi une échelle grossière pour classer les amines d'après la facilité qu'elles ont de se substituer à une autre dans la réaction indiquée sous a). Nous avons montré l'analogie de cette substitution avec d'autres réactions connues et nous avons indiqué son mécanisme possible.

d) Nous avons décrit la préparation des diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphtoquinones à partir des acides arylamino-1-hydroxy-2-naphtalène-sulfoniques-4 (VII) et nous avons établi la constitution de ces derniers corps. Ce procédé de préparation permet d'obtenir directement des quinones dont les deux aryls sont différents.

3^o Dans le troisième chapitre nous avons décrit un nouveau procédé de préparation des oxazines (VIII) possédant un noyau naphthalène lié au cycle oxazinique et un groupe arylimino dans ce noyau en para de l'azote. Il consiste à cycliser les diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphtoquinones-1.4.



a) Dans certains cas la cyclisation est tellement facile qu'elle se produit lorsqu'on prépare ces derniers corps par les méthodes indiquées sous 2°. C'est le cas, en particulier, lorsque l'aryle placé en position 1 est un phényle substitué en ortho par un halogène ou un OH ou est un naphthyle.

b) Lorsque par l'action d'une diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone sur une arylamine on obtient une nouvelle diarylimino-1.4-hydroxy-2-naphtoquinone qui se cyclise aisément l'équilibre indiquée sous 2° a) est déplacé dans le sens du remplacement intégral de l'arylimino initial et de la formation unique de l'oxazine provenant de la cyclisation.

c) Nous avons de plus décrit un certain nombre d'oxazines nouvelles préparées d'après les procédés indiqués sous a et b.

4° Dans le quatrième chapitre nous décrivons une nouvelle réaction de préparation d'azines par l'action des amines aromatiques sur les oxazines qui constitue un procédé général de synthèse des arylrosindulines (I). L'oxygène oxazinique est substitué par le groupe arylimino de l'amine.

Nous montrons qu'au cours de cette réaction il peut se produire également une substitution, par l'amine réagissante, des imino substitués attachés aux noyaux.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. WAHL et R. LANTZ. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **33** (1923), 93.
2. R. LANTZ et A. WAHL. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **37** (1925), 891.
3. ZINCKE. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **14**, 1496.
4. R. LANTZ et A. WAHL. — *C. R. Ac. Sc.*, **182**, 705.
5. FISCHER et HEPP. — *Ann. Chem.*, **256**, 252.
6. FISCHER et HEPP. — *Ann. Chem.*, **272**, 347.
7. KEHRMANN. — *Ann. Chem.*, **322** (1902), 5.
8. KEHRMANN. — *Ann. Chem.*, **414**, 158.
9. STELZNER. — *Litteratur Register der org. Chem* (1914-1915),
17.
10. NIETZKI et BOSSI. — *Ber. d. chem. Gesells*, **25**, 2994.
11. KEHRMANN. — *Ann. Chem.*, **290**, 288.
12. MEYER et JACOBSON. — *Lehrbuch der org. Chem.* 2^e vol.
3^e part. 1480 et suiv.
13. *Colour Index*, 219 et suiv.
14. KEHRMANN. — *Helv. Chem. Acta*, **4** (1921), 527.
15. KEHRMANN. — *Helv. Chem., Acta*, **5**, (1922), 69.
16. STELZNER. — Ouvr. cité p. 86.
17. MEYER et JACOBSON. — Ouvr. cité, pp. 1402-1403, 1422, 1427.
18. HOFFMANN et WEINBERG. — Brevet anglais, 6 946 (1890).
19. WITT. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **23**, 2 249.
20. WITT. — Brevet allemand, 61 662. *Friedl.* **3**, 375.
21. CASELLA. — Brevets allemands, 54 658, 56 722. *Friedl.* **3**,
373, 374.
22. KEHRMANN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **40** (1907), 2081.
23. KEHRMANN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **28** (1895), 355.
24. GOLDSTEIN et SEMELITCH. — *Helv. chim. Acta*, **2** (1919), 658.
25. OTTO WITT. — *Ber. chem. Gesells.*, **21**, 723.
26. OTTO FISCHER et Ed. HEPP. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **29**,
2754.
27. OTTO FISCHER et Ed. HEPP. *Ber. d. chem. Gesells.*, **31** (1898).
2486.
28. Brevet allemand, 78 497. *Friedl.* **4**, 426.
29. Brevets allemands, 80 778. *Friedl.* **4**, 429; 86 222 *Friedl.*,
4, 431; 87 671. *Friedl.* **4**; 436; 185 986. *Friedl.* **8**, 526.

30. *Ann. Chem.*, **286** (1895), 219.
31. Brevet allemand, 79 189. *Friedl*, **4**, 428.
32. NIETZKI et OTTO. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **21**, 1600.
33. Brevet allemand, 86 222. *Friedl*, **4**, 422.
34. Brevet allemand, 86 224. *Friedl*, **4**, 435. Colour Index n° 833.
35. FISCHER et HEPP. — *Ann. Chem.*, **262**, 238.
36. Brevet allemand de Kalle, 63 181. *Friedl*, **3** (1891), 350.
37. KEHRMANN et MARCKWALD. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **29**, 2316.
38. KEHRMANN et HELWIG. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **30** (1897), 2629.
39. KEHRMANN. — *Ann. Chem.*, **292**, 262.
40. KEHRMANN et HOCHER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **29** (1896), 2072.
41. KEHRMANN et MESSINGER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **24** (1891), 587.
42. Brevet allemand de *Badische*, 79 564, 79 995. *Friedl*, **4**, 437, 439.
43. Brevet allemand de *Badische*. *Friedl*, **9**, 268.
44. Brevet allemand de *Badische*, 45 370. *Friedl*, **2**, 202.
45. KEHRMANN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **56** (1923), 2385.
46. Brevet allemand, 67 339. *Friedl*, **3**, 331.
47. Brevet allemand de *Aktien. Gesells. für Anilin. Fabrikation*, 97 118, 97 365, 97 396, 97 395. *Friedl*, **5**, 355, 357-358.
48. Brevet allemand de Kehrman, 183 117. *Friedl*, **8**, 523.
49. FISCHER et HEPP. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **23**, 840.
50. Brevet allemand, 67 115. *Friedl*, **3**, 345.
51. KEHRMANN et HIBY. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **34**, 1093.
52. Brevet allemand, 102 458. *Friedl*, **5**, 361.
53. KEHRMANN et FILATOFF. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **32** (1899), 2627.
54. Voir en particulier *C. Z.* (1911), **1**, 1216.
55. BÖNIGER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **27**, 25.
56. ZINCKE. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **15**, 481.
57. MILLER et SMIRNOFF d'après *C. Z.* (1910), **1**, 926.
58. TRIES et EHLERS. *Ber. d. chem. Gesells.*, **56**, 1308.
59. Brevet allemand, 281 151. *Friedl*, **13**, 457.
60. Brevet allemand, 29 060. *Friedl*, **1**, 100.
61. REDDELIEN et DANILOFF. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **54** (1921), 3121.
62. PRATESI. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **18**, ref. 71; EBERHARD WELTER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **27**, 1804; WALLACH. —

- Ber. d. chem. Gesells.*, 4, 668 ; 5, 251 ; CECIL. — *Ber. d. chem. Gesells.* 9, 337 ; CHAUTARD. — *Ann. Chim. et Phys.*, [6], 16 (1889), 180.
63. EIBNER. — *Ann. Chem.*, 302, 338.
64. *Ber. d. chem. Gesells.*, 46, 2718.
65. Brevet allemand de Bayer, 70 867. *Friedl.* 3. 503.
66. R. LANTZ et A. WAHL. — *Bull. Soc. Chim.* [4], 45 (1929), 746.
67. ROSENSTIEL. — *Ann. Chim. et Phys.* [4], 26, 242.
68. COSINER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, 14 (1881), 59.
69. LIEBERMANN et JACOBSEN. — *Ann. Chem.*, 211 (1881), 83.
70. Brevet allemand, 56 722. *Friedl.* 3 (1889), 374.
71. Brevet allemand, 54 658. *Friedl.* 3 (1890), 373.
72. Brevet allemand, 59 084. *Friedl.* 3 (1890), 376.
73. HIRSCH et KALCKOFF. — *Ber. d. chem. Gesells.*, 23 (1890), 2914.
74. NIETZKI et BOSSI. — *Ber. d. chem. Gesells.*, 21, 1741.
75. Brevet allemand, 55 942. *Friedl.* 2, 172.
76. FISCHER et HEPP. — *Ann. Chem.*, 290, 219.
77. Brevet allemand, 62 179.
78. *Farben chemisches Praktikum*, 3^e éd. (Walter de Gruyter, édit., Berlin), 256.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Absorption et fluorescence.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 juillet 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

